

生物质废弃物快速热解制取富氢气体的实验研究

王伟 蓝煜昕 李明 郑蕾 刘世杰 程文翰

(清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要 采用管式炉对红松锯屑快速热解制取富氢气体进行了实验研究, 分析了反应器温度、物料粒径和催化剂对热解产物组成的影响。结果表明高温能加快生物质快速热解进程, 减少炭和焦油生成量, 利于富氢气体的生成, 800 ℃ 时气态产物比例可达 56.9 wt. %, 气态产物中 H_2 体积分数由 4.3% (500 ℃ 下) 上升至 17.2%, $H_2 + CO$ 体积分数达 68.3%。小粒径能增大热解气态产物的比例, 但对气态产物组成的影响很小, 这可能与红松锯屑本身质地疏松有关。以与生物质直接混合方式添加的煅烧白云石能使热解产物中 H_2 含量增加, 但造成产气过程变缓, 炭生成量增多, 富氢气体总产量未能得到提高。

关键词 生物质 快速热解 富氢气体 管式炉

中图分类号 X705 **文献标识码** A **文章编号** 1673-9108(2007)08-0114-06

Fast pyrolysis of biomass waste for hydrogen-rich gas

Wang Wei Lan Yuxin Li Ming Zheng Lei Liu Shijie Cheng Wenhan

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract This paper deals with the fast pyrolysis of pine sawdust in a tube furnace. Interests are especially focused on the yield of hydrogen-rich gas and related reaction conditions such as temperature, particle size of feedstock and catalyst. Results show that a higher temperature can quicken the fast pyrolysis process and reduce the yields of solid and liquid, which is in favor of the production of hydrogen-rich gas. When at 800 ℃, the gas yield reaches 56.9% by mass, H_2 content of gas product 17.2 vol. % (compared with 4.3% at 500 ℃), $H_2 + CO$ content 68.3 vol. %. Smaller particle can also result in a larger gas yield proportion, but the effect of particle size on gas composition is not so prominent, which may be related with the loose texture of sawdust particles. Calcined dolomite increased the H_2 content in gas product when added by direct mix with sawdust, but the reaction process was slowed down and more char remained, and the total gas yield was not improved.

Key words biomass; fast pyrolysis; hydrogen-rich gas; tube furnace

生物质废弃物的能量转化是我国生物质能开发的重要内容。据预测, 至 2010 年我国仅农业废弃物就将达到 7.81 亿 t, 其中 3.73 亿 t 可作为能源利用, 折合 5.31 EJ (相当于 1.81 亿 t 标准煤), 占我国生物质能利用 (能源作物除外) 总潜力的 59.6%^[1]。热解、气化、超临界转化等热化学途径制氢是生物质能量转化研究中的具有前景的课题。氢能被认为是 21 世纪理想的二次能源, 日本、美国等发达国家都在积极部署和实施氢能战略, 我国也于 2003 年成为“氢能经济国际合作伙伴”的成员, 致力于氢能全球产业化^[2]。氢的制备技术是未来氢能发展面临的关键问题之一。目前世界氢气制取 95% 来自于天然气、原油、煤等化石燃料的裂解、重整^[3], 这些

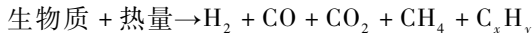
传统的制氢途径面临着不可持续性以及突出的环境污染问题。热化学生物质制氢技术作为未来重要的替代途径而受到各国的重视, 美国计划到 2010 年时, 使生物质制氢技术 (主要包括热解、气化和发酵) 得到的纯化氢气能以 2.60 美元/kg 的价格供质子交换膜燃料电池使用, 到 2015 年时使氢能与汽油竞争^[4]。尽管如此, 生物质制氢仍处于研究阶段, IEA 的报告显示, 目前世界上尚无商业化的生物质制氢工厂^[5]。因此, 从生物废弃物资源化利用和氢能发展的角度来看, 生物质废弃物热化学方法制氢

收稿日期: 2006-12-28; 修订日期: 2007-03-20

作者简介: 王伟 (1960~), 男, 博士, 教授, 从事固体废弃物资源化利用方面的研究。E-mail: solid@tsinghua.edu.cn

的研究都具有重要意义。

热解是生物质热化学制氢的途径之一,在足够高的温度和挥发停留时间下,生物质快速热解的主要产物为富氢气体,其生成途径如下所示^[6]:



反应得到的烃和 CO 通过蒸汽重整和变换反应能得到更多氢气。同时,热解还是生物质气化制氢过程中的重要反应步骤,对快速热解的研究也有助于理解气化制氢过程,相关影响因素的确定也能为实际气化装置的设计和运行提供基础。目前关于生物质快速热解制取富氢气体的研究以增大气态产物比例和提高产物中 H_2 、CO 含量为目的,集中关注反应条件和各种焦油裂解催化剂的影响^[7~11]。本实验在管式炉热解实验系统下研究了生物质废弃物在不同温度和粒径下的快速热解,并对煅烧白云石的催化效果进行了初步尝试,重点关注快速热解反应的产气过程、气液固产物三态比例以及富氢气体的组成。

1 实验部分

1.1 实验物料与催化剂

原料为取自某木材加工厂的红松锯屑,元素及工业分析结果见表 1。每次热解实验所用物料为 $2.0 \pm 0.01 \text{ g}$,并事先经过筛分和烘干。催化剂为白云石(主要成分 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) 在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 3 h 后的产物,粒径小于 $50 \text{ }\mu\text{m}$,使用时与原料直接混合。

表 1 原料元素及工业分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of feedstock

元素分析(%)					工业分析(%)		
C_{daf}	H_{daf}	O_{daf}	N_{daf}	S_{daf}	M_{ad}	V_{ad}	A_{ad}
50.80	6.79	42.13	0.23	0.05	9.1	72.9	0.5

Daf: 干燥无灰基; ad: 空气干燥基; M: 水分; V: 挥发分; A: 灰分

1.2 实验装置及仪器

热解实验装置如图 1 所示,其按功能主要由 5 部分组成,分别为:加热与温控、载气及进料、气体冷凝与净化、气体体积测量及收集。其中加热与温控功能由高温管式电阻炉完成,电阻炉额定功率 2 kW ,额定温度 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$,炉膛内置石英玻璃管(管径 35 mm)。载气供应由气瓶、流量计、联接管路以及相应的阀门构成,用于向实验系统中提供高纯氮,进

料则由金属推送杆完成。冷凝部分由置于冰水混合物中的两级 U 形管组成,冷凝后残余的焦油再通过填充医用棉的过滤器得以净化。过滤后的气体通过阀门切换即可进入湿式流量计测量体积或直接进入气袋进行收集。热解气态产物的分析采用美国 PE 公司 AutoSystem XL 型气相色谱仪。

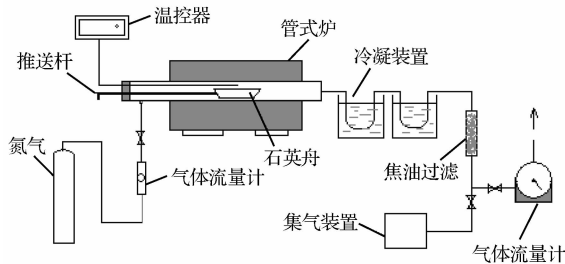


图 1 管式炉热解系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of tube furnace pyrolysis system

1.3 实验方法

首先按图 1 连接好气体管路,将原料与催化剂按比例装入石英舟中,置于反应管左端。缓慢通入高纯氮气以排出系统中空气。待温度升至设定值时,停止通入氮气,将石英舟迅速推送至炉膛中央,反应即刻发生。测量气体体积时,管路末端连接流量计,记录产气体积随时间的变化。末端连接气袋收集气体时,在固定的反应时间后以一定的流量向系统中再次通入氮气,并持续合适的时间以保证将反应产生的气体全部收集至气袋内。反应结束后取出石英舟,称量热解的固态产物质量。

用气相色谱仪对气体组成进行分析时,分析的气体成分包括 H_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_3H_8 、 C_3H_6 、正丁烷、乙炔、1-丁烯、1,3-丁二烯,将扣除 N_2 后的其余成分视为热解的全部气体产物。气态产物质量根据气体体积和化学组成计算而得,液态产物质量则取原料总质量与气、固产物质量的差值。

2 结果与讨论

2.1 温度对快速热解的影响

温度对快速热解的影响见图 2 ~ 图 4。图 2 中气体体积随时间的变化情况反映热解进程。气体产物释放完全所需时间由 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 70 s 减少至 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 30 s ,表明温度的升高加快了反应进程。图 2 和图 3 均表明高温利于气态产物的生成。当温

度从 500 °C 升至 800 °C 时,气态产物体积由 425 mL 增至 1190 mL,质量比例由 24.9% 升至 56.9%。固态和液态产物的比例则随温度的升高均有下降。高的热解温度为物料提供更高的升温速率,减少了炭的形成;同时高温促进了初次挥发物的二次裂解反应^[12],减少了液态产物的比例。

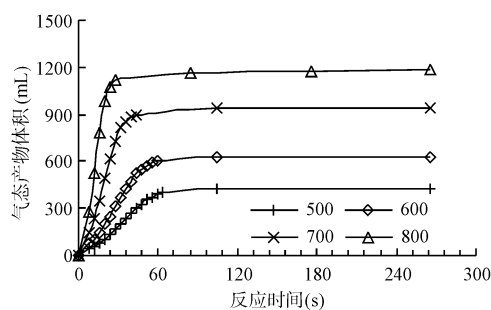


图2 温度对快速热解反应进程的影响
(原料粒径:0~500 μm)

Fig. 2 Effect of temperature on the gas generation process of fast pyrolysis

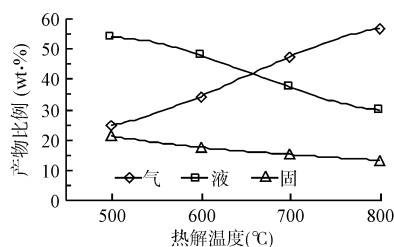


图3 温度对锯屑热解产物三态质量比例的影响
(原料粒径:0~500 μm)

Fig. 3 Effect of temperature on the yields proportion of products from sawdust pyrolysis

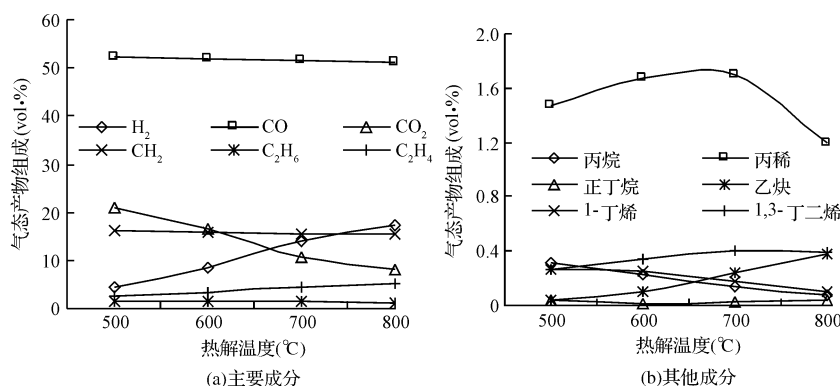


图4 温度对热解气态产物组成的影响
(原料粒径:0~500 μm)

Fig. 4 Effect of temperature on the composition of gas product

温度对气态产物组成也有较大影响。图4为热解气态产物组成的变化情况,其中图4(a)为主要的6种组成(体积分数和占97%以上),图4(b)中其他几种碳氢化合物含量则较低。可以看出,H₂、乙烯、乙炔、1,3-丁二烯含量随着温度的升高有明显的上升;1,3-丁二烯、丙烷、乙烷含量却随温度升高而有减少的趋势;丙烯含量在700 °C前随温度升高持续上升,但温度进一步升至800 °C时又明显下降;一氧化碳含量随温度升高有稍许下降,二氧化碳含量随温度升高却有大幅度下降。总的规律是,高温使炉内挥发物裂解更为彻底,利于小分子和非饱和烃的生成,从而利于提高富氢气体的产量。

气态产物中的 H₂ 和 CO 的组成对制氢的后续步骤意义最大,其在不同温度下的结果见表2。当温度从 500 °C 升至 800 °C 时,气态产物中 H₂ 体积分数由 4.3% 上升至 17.2%,质量由原料中 H 元素总质量的 1% 上升至 12.4%。800 °C 时 H₂ + CO 体积分数可达 68.3%,体积比 H₂/CO 上升至 0.34。

2.2 粒径对快速热解的影响

无论是 600 °C 还是 800 °C 下,粒径对红松锯屑快速热解的影响表现出一致的规律。粒径对热解基本完成所需要的时间几乎没有影响,但不同粒径下气态产物的体积和气、液、固产物质量比例有明显的差异。图5可以看出,600 °C 和 800 °C 下气态产物的体积均随粒径的增大而减小。表3的产物三态质量比也表明小粒径利于气态产物的生成,但对炭的生成的影响没有规律。

表 2 不同温度下红松锯屑快速热解气态产物中 H₂ 和 CO 的生成情况
Table 2 Yield of H₂ and CO in the gas product of pine sawdust pyrolysis

温度 (℃)	产物体积分数 (vol. %)			产物质量比例 (mg/g 干燥原料)		H 转化率 (%)
	H ₂	H ₂ + CO	H ₂ /CO	H ₂	CO	
500	4.3	56.4	0.08	0.7	126.0	1.0
600	8.5	60.3	0.16	2.1	184.3	3.1
700	13.8	65.3	0.27	5.3	276.3	7.8
800	17.2	68.3	0.34	8.4	348.3	12.4

注:H 转化率是指气态产物中 H₂ 质量占原料中 H 元素总含量的比例

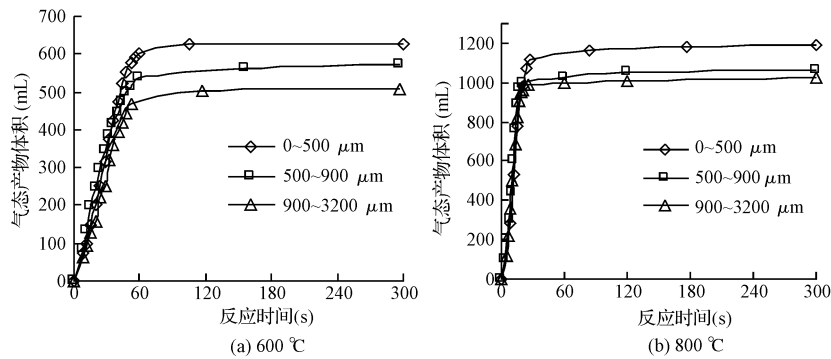


图 5 粒径对快速热解反应进程的影响

Fig. 5 Effect of particle size on the gas generation process of fast pyrolysis

表 3 粒径对快速热解产物三态比例的影响

Table 3 Effect of particle size on the yields proportion of products from sawdust pyrolysis (wt. %)

产 物	600 °C			800 °C		
	0 ~ 500 μm	500 ~ 900 μm	900 ~ 3200 μm	0 ~ 500 μm	500 ~ 900 μm	900 ~ 3200 μm
气	34.4	29.7	27.7	56.9	50.0	48.7
液	48.1	53.2	55.1	29.9	37.6	39.1
固	17.5	17.1	17.2	13.2	12.4	12.1

表 4 显示了不同粒径下气态产物的组成情况。在 Shiguang Li 等^[10]用自由落体式反应器开展的杏壳快速热解实验中,粒径由 900 ~ 2000 μm 降为 200 ~ 300 μm 时,产物中 H₂ 体积分数由 3% 增至 22%, CO + H₂ 由 40.8% 增至 60.6%, CO₂ 含量则有相反的变化趋势,表明小粒径利于提高富氢气体的质量。但在本研究中,小于 3200 μm 的 3 个粒径梯度对气态产物组成影响非常小,在 900 ~ 3200 μm 至 500 ~

900 μm 间与 Shiguang Li 等^[10]的研究结果有相似的规律,500 ~ 900 μm 与 0 ~ 500 μm 间则没有规律,H₂ 含量反而下降。造成不同粒径间气体组成差别微小的原因可能与原料本身的特点有关,即锯屑颗粒比杏壳颗粒疏松得多,粒径对传热的影响相对较小。此外,粒径 0 ~ 500 μm 时表现出来的不规律性可能也与小粒径原料本身化学组成上的差异有关(比如无机杂质更有可能混入小粒径颗粒中)。

表4 粒径对气态产物主要组成的影响

Table 4 Effect of particle size on the major components of fast pyrolysis

(vol. %)

气体成分	600 ℃			800 ℃		
	0 ~ 500 μm	500 ~ 900 μm	900 ~ 3200 μm	0 ~ 500 μm	500 ~ 900 μm	900 ~ 3200 μm
H ₂	8.5	11.2	10.6	17.2	18.3	18.1
CO	51.8	51.2	49.5	51.0	50.1	50.3
CO ₂	16.5	14.3	17.2	8.0	8.0	8.7
CH ₄	15.9	16.1	16.0	15.4	15.7	15.0
C ₂ H ₄	3.2	3.4	3.1	5.2	5.1	4.8
C ₂ H ₆	1.4	1.4	1.4	1.0	1.0	1.1
其他	2.6	2.4	2.3	2.2	1.9	2.0

2.3 煅烧白云石的催化效果

煅烧白云石在直接混合添加的条件下对红松锯屑快速热解的影响见图6及表5、表6。

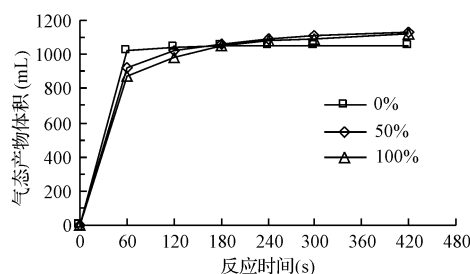


图6 催化剂添加量对气体释放过程的影响
(500 ~ 900 μm , 800 ℃)

Fig.6 Effect of calcined dolomite addition on the gas generation process of fast pyrolysis

表5 催化剂添加量对气态产物组成的影响

Table 5 Effect of calcined dolomite addition on the composition of gas product of fast pyrolysis

(vol. %)

气体成分	催化剂添加量 (wt. %)		
	0	50	100
H ₂	18.3	21.5	25.9
CO	50.1	49.7	44.7
CO ₂	8.0	7.1	9.4
CH ₄	15.7	14.7	13.9
C ₂ H ₄	5.1	4.3	3.8
C ₂ H ₆	1.0	1.0	0.9
其他	1.9	1.7	1.4

注:原料粒径 500 ~ 900 μm , 反应温度 800 ℃

表6 催化剂添加量对产物三态比例的影响

Table 6 Effect of calcined dolomite addition on the yields ratio of fast pyrolysis

产物	催化剂添加量 (wt. %)		
	0	50	100
气	50.0	50.6	49.4
液	37.6	34.5	36.8
固	12.4	14.9	13.8

注:原料粒径 500 ~ 900 μm , 反应温度 800 ℃

催化剂的作用在于促进热解初次挥发物的二次裂解,从而利于小分子气体的生成。吕鹏梅等^[13]通过生物质快速催化裂解的反应动力学研究表明,煅烧白云石作为催化剂的使用温度宜高于 800 ℃。实验事先在 700 ℃ 的热解温度下进行,结果 50% 的催化剂添加量使 2 g 原料的气态产物体积由 815 mL 减少至 725 mL,固态产物量却由 15.1% 上升至 26.2%,煅烧白云石的添加对富氢气体取明显不利。当热解温度为 800 ℃ 时,催化剂的添加使气体释放过程减缓,但气体最终体积增加(图6)。气态产物的组成分析显示 H₂ 的体积百分含量随催化剂添加量增大而增加,最高时可达 25.9%。然而,CO 和低分子烃的含量却反而因为催化剂的添加而减少,富氢气体总产量并未得到提高。影响煅烧白云石效果发挥的主要原因可能在于催化剂表面积碳的形成。表6显示催化剂添加使固态产物比例提高,实验中也能观察到热解残留物形态上的明显变化。积碳能覆盖催化剂表面的活性位点,从而阻碍催化作用的发挥。

3 结论

采用管式加热炉对以生成富氢气体为目的的生

物质快速热解进行了研究,得到如下结论:

(1)高温加快了生物质快速热解的进程,增加了气态产物量。当反应器温度为 800 ℃ 时,气态产物质量比例可达 56.9% ;

(2)高温使富氢气体质量得以提高,800 ℃ 时气态产物中 H_2 体积分数由 500 ℃ 的 4.3% 上升至 17.2% , $H_2 + CO$ 体积分数可达 68.3% ;

(3)小粒径能增大热解气态产物的比例,但对气态产物组成的影响很小,该结果可能与原料本身的质地疏松有关;

(4)以与生物质直接混合方式添加的煅烧白云石能使热解产物中 H_2 含量增加,但造成产气过程变缓,炭生成量增多,富氢气体总产量未能得到提高。积碳的产生可能是造成催化剂效果不能发挥的主要原因。

参 考 文 献

- [1] Li Junfeng, Hu Runqing, Song yanqin, et al. Assessment of sustainable energy potential of non-plantation biomass resources in China. *Biomass and Bioenergy*, **2005**, 29(3): 167 ~ 177
- [2] 毛宗强. 氢能——21 世纪的绿色能源. 北京:化学工业出版社, **2005**
- [3] 王继华, 赵爱萍. 生物质制氢技术的研究进展与应用前景. *环境科学研究*, **2005**, 18(4): 129 ~ 136
- [4] International Energy Agency. Hydrogen & Fuel Cell-Review of National R&D Programs. Head of Publications Service (OECD/IEA), **2004**
- [5] International Energy Agency. Hydrogen Production & Storage: R&D Priorities and Gaps. Head of Publications Service (OECD/IEA), **2006**
- [6] Meng Ni, Dennis Y. C. Leung, Michael K. H. Leung, et al. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology*, **2006**, 87: 461 ~ 472
- [7] Demirbas A., Arin G. Hydrogen from biomass via pyrolysis: Relationships between yield of hydrogen and temperature. *Energy Sources*, **2004**, 26(11): 1061 ~ 1069
- [8] Demirbas A. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: Effects of catalyst on hydrogen yield. *Energy Conversion and Management*, **2002**, 43(7): 897 ~ 909
- [9] Zanzi R., Sjöström K., Björnbom E. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature. *Biomass and Bioenergy*, **2002**, (23): 357 ~ 366
- [10] Shiguang Li, Shaoping Xu. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas. *Fuel Processing Technology*, **2004**, 85(8 ~ 10): 1201 ~ 1211
- [11] Chen G., Andries J., Spliethoff H. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen rich fuel gas production. *Energy Conversion and Management*, **2003**, 44(14): 2289 ~ 2296
- [12] Allan W. Bradbury, Yoshio Sakai, Fred Shafizadeh. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, **1979**, 23(11): 3271 ~ 3280
- [13] 吕鹏梅, 常杰, 吴创之, 等. 生物质快速催化裂解的反应动力学. *太阳能学报*, **2005**, 26(5): 647 ~ 653