

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学号: 32420101152107

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

生物质快速热解及催化热解的研究

Research on Fast Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis of
Biomass

袁 亮

指导教师姓名: 刘运权 教授

专业名称: 能源化学

论文提交日期: 2013年4月

论文答辩时间: 2013年5月

学位授予日期: 2013年6月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2013年6月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘 要

21 世纪，能源危机和环保问题成为困扰全球的一大难题，发展可再生清洁能源势在必行。生物质作为一种典型的清洁可再生能源，因具有储量大，分布广，且可转化为液体燃料等优点受到了广泛关注。开发生物质能对于我国能源结构产业升级和能源安全具有重要意义。生物质快速热解可以将能量密度较小的生物质迅速转化为能量密度大的生物油，是目前生物质研发领域的主要方向之一。

本研究首先在实验室自制的 1kg/h 的鼓泡流化床上对松木和稻秆这两种具有代表性的木本类和草本类生物质进行了快速热解试验。研究了热解温度、停留时间和原料粒径三个主要操作参数对热解产物分布、生物油品质和组成的影响。研究表明：松木和稻秆都有一个生物油产率最大值所对应的温度。低于此温度，升温时，生物油产率会上升；高于此温度，继续升温，生物油产率却下降。小粒径和短的停留时间有利于生物油的生成。低温、大粒径和长的停留时间有利于焦炭的生成。高温和长的停留时间有利于气体生成。升高温度，生物油 pH 升高，热值增加，含水量先减少后增加，酚类物质增加。缩短停留时间，减小粒径，生物油热值增加，含水量减少，小分子物质增加，大分子物质减少。研究还发现，生物质组成中木质素比例大，则生物油产率大，焦炭产率小，生物油中酚类含量高。温度分别为 500 °C 和 475 °C 时，松木和稻秆最大生物油产率分别可达 61.5% 和 43.2%。

在快速热解的基础上，还采用 CaO、MgSO₄ 和 ZnCl₂ 对松木进行了催化热解研究。结果发现：CaO 的加入使得生物油 pH 升高，含水量增加，酚类减少，酮类增加。添加 MgSO₄ 和 ZnCl₂ 能使松木热解区间向低温方向移动。MgSO₄ 和 ZnCl₂ 都使生物油中吡喃葡萄糖含量由空白的不到 1% 增加至近 20%。当 MgSO₄ 和 ZnCl₂ 添加量为 30% 时，生物油中酚类含量分别由空白时的 27.1% 降至 16.2% 和 6.25%。酮类含量则分别由空白时的 26.71% 降至 7.91% 和 16.50%

关键词：松木 稻秆 生物油 催化热解 吡喃葡萄糖

Abstract

In 21st century, energy security and environmental issues have become a big problem in the world. It is necessary for us to develop clean and renewable energy. As one of the renewables, biomass has received extensive attention due to its wide distribution, abundance and the advantages that could be converted to liquid fuel. Development of biomass energy makes good sense to energy security and for the transformation of our country's energy structure. Biomass fast pyrolysis could convert biomass with low energy density to a liquid called bio-oils with high energy density. And it has become one of the major directions in biomass R&D.

Pine and rice straw were pyrolyzed in a bubbling fluidized-bed reactor with a capacity of 1 kg/h designed by ourselves. The effects of temperature, biomass particle size and vapor residence time on the distribution of pyrolysis products and bio-oils property and composition were investigated. The study showed that both pine and rice straw have an optimal temperature for the maximum yield of bio-oils. That is, below it, the yield increases with the increasing of temperature; above it, the yield decreases. High temperature, small particle size and short residence time favors the high yield of bio-oils, and the vice versa. High temperature and long residence time will contribute to more yield of gas. When the temperature increases, the pH, heating value and the content of phenolics increase while the content of water decreases. When the residence time and the size of particle reduced, the heating value and macromolecular will increase, however, the content of water and small molecular compounds decrease. It is also founded that higher content of lignin will result in a higher yield of bio-oils and lower yield of char. The maximum yields of pine and rice straw are reached at the temperature of 500 °C and 475 °C respectively, with the yield of 61.5wt% and 43.2wt%.

The effects of CaO, MgSO₄ and ZnCl₂ on the pyrolysis of pine were also studied. The results indicated that the addition of CaO could improve pH, decrease ketones, increase phenolics and water content. With MgSO₄ and ZnCl₂ added, the

pyrolysis of pine will shift to a low temperature region. The addition of either MgSO_4 or ZnCl_2 could generate more glucopyranose in the bio-oils, increased from 1wt% to nearly 20wt%. When the amount of MgSO_4 or ZnCl_2 added into biomass is 30wt%, the content of phenolics fell to 16.2wt% and 6.25wt% respectively compared to 27.09wt% for biomass only, while ketones content fell to 7.91wt% and 16.50wt% compared to 26.71wt% for biomass only.

Keywords: pine; rice straw; bio-oils; catalytic pyrolysis; glucopyranose

厦门大学博硕士学位论文摘要库

目 录

摘 要	I
Abstract.....	II
第 1 章 绪 论	1
1.1 生物质能及其利用	1
1.1.1 生物质能及其在我国的利用.....	1
1.1.2 生物质利用技术.....	3
1.2 生物质快速热解技术	4
1.2.1 生物质快速热解及其机理.....	4
1.2.2 生物质快速热解流程及反应器.....	7
1.3 生物质催化热解	9
1.3.1 生物油及其改性技术.....	9
1.3.2 催化热解.....	11
1.3.3 热解催化剂分类.....	12
1.4 选题目的和主要研究内容	14
第 2 章 生物质快速热解的研究	17
2.1 实验目的	17
2.2 实验	17
2.2.1 实验材料.....	17
2.2.2 实验方法.....	17
2.3 结果与分析	21
2.3.1 松木和稻秆粉末热重分析结果.....	21
2.3.2 热解温度、停留时间和原料粒径对生物质热解产物分布的影响..	22
2.3.3 温度、停留时间和原料粒径对生物油品质的影响.....	26
2.3.4 温度、停留时间和原料粒径对生物油组分的影响.....	31
2.4 小结	33
第 3 章 CaO、MgSO ₄ 和 ZnCl ₂ 催化剂对松木锯末快速热解制备生物油的影响	35

3.1 实验目的	35
3.2.1 实验材料.....	35
3.2.2 实验方法.....	36
3.3 实验结果及分析	36
3.3.1 CaO 对生物油成分和性质的影响	36
3.3.2 添加 MgSO ₄ 和 ZnCl ₂ 催化剂的松木锯末的热重分析.....	39
3.3.3 MgSO ₄ 对生物油品质和组分的影响	40
3.3.4 ZnCl ₂ 对生物油品质和组分的影响	44
3.4 小结	48
全文结论与展望	49
参 考 文 献	51
附 录	59
致 谢	60

Content

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Biomass energy and its utilization	1
1.1.1 Biomass and its utilization in china	1
1.1.2 Developmental technology of biomass	3
1.2 Fast pyrolysis of biomass	4
1.2.1 Fast pyrolysis of biomass and its mechanism	4
1.2.2 Reactor of biomass fast pyrolysis	7
1.3 Catalytic pyrolysis of biomass	9
1.3.1 Bio-oils and its modification technology	9
1.3.2 Catalytic pyrolysis	11
1.3.3 Classification of catalyst	12
1.4 Purpose and contents of this research	14
Chapter 2 The study on biomass pyrolysis	17
2.1 Experimental purpose	17
2.2 Experiment	17
2.2.1 Experimental materials	17
2.2.2 Experimental methods	17
2.3 Result and discussion	21
2.3.1 The TG of pine and rice straw	21
2.3.2 The effect of temperature, residence time and particle size on the yield of pyrolysis products.....	22
2.3.3 The effect of temperature, residence time and particle size on the properties of bio-oils	26
2.3.3 The effect of temperature, residence time and particle size on the components of bio-oils.....	31
2.4 Conclusion	33

Chapter 3 Catalytic effects of CaO, MgSO₄ and ZnCl₂ on the fast pyrolysis of pine for production of bio-oils.....	35
3.1 Experimental purpose	35
3.2.1 Experimental materials	35
3.2.2 Experimental methods	36
3.3 Result and discussion.....	36
3.3.1 The effect of CaO on the components and properties of bio-oils	36
3.3.2 The comparison of thermogravimetric analysis with MgSO ₄ and ZnCl ₂	39
3.3.3 The effect of MgSO ₄ on the properties and components of bio-oils	40
3.3.4 The effect of ZnCl ₂ on the properties and components of bio-oils	44
3.4 Conclusion	48
Conclusion and Prospect.....	49
Reference	51
Appendix.....	59
Acknowledgement.....	60

第1章 绪论

以煤和石油为标志的工业革命使得人类在物质文明和精神文明两方面取得了前所未有的成就，同时也让人类与能源的关系愈发紧密。经过近两百年的发展，到二十一世纪，化石能源几近枯竭，环境污染日益严重。石油巨头英国石油公司(BP)全球首席经济学家克里斯多夫鲁尔博士在北京发布 2012 年《BP 世界能源统计年鉴》，用数据概述了 2011 年的能源大背景：2011 年石油价格大幅增长，即期布伦特原油价格年均上涨 40%；全球石油储量仅可用 54 年，而 2010 年全球所有能源净增长均来自新兴经济体。化石燃料仍以 87% 的市场份额继续主导着全球能源消费，可再生能源虽然增长迅速，但仅占全球消费的 2%。化石燃料的大量使用给全球环境带来了极大的破坏，如何应对化石能源使用导致的气候变化已成为世界各国的头等大事之一。如果不采取有效措施阻止温室气体继续排放的势头，将对自然环境造成不可逆转的破坏，甚至威胁人类的生存。

出于能源安全和环境保护的考虑，大力发展风能、太阳能、水能、生物质能等可替代能源已成为世界各国的共识。风能、太阳能和水能都受地域条件的限制，而生物质能作为一种来源广泛并可直接转化为液体生物油储存的新型可替代能源，以其独特的优势受到越来越广泛的关注。

1.1 生物质能及其利用

1.1.1 生物质能及其在我国的利用

所有生命的可以生长的有机物质都可称为生物质，它包括利用大气、水、土地等通过光合作用而产生的各种有机体^[1]，如植物、动物和微生物。它既可以储存太阳能，又是一种可再生的碳源。专家估计，按当前的能源消耗速度，到 21 世纪中叶，世界上的化石能源将被耗尽。对生物质能加以利用不仅可以减少对化石能源的依赖，还能减少二氧化碳的排放，对减缓全球变暖起到积极作用。

生物质能主要有以下几个特点：

1. 生物质储量巨大且可再生。据专家估计，地球上每年生长的生物总量约

1400-1800 亿吨，相当于目前世界总能耗的 10 倍^[1]，并且分布广泛。

2.生物质能是环境友好型新能源。生物质在利用的过程中所排放出的二氧化碳可以在植物生长过程中通过光合作用被吸收，实现了二氧化碳零排放。

3.生物质能是各种可替代能源中唯一可转化为成液体燃料的能源；且与常规化石能源有相对较好的兼容性；此外，生物质也可以制成固体或气体燃料。

目前，我国已经成为世界上第二大能源消费国，能源、环境和经济三者之间的矛盾越来越突出。因此，加快可再生能源发展势在必行。

我国是一个以煤炭利用为主的国家，煤炭资源较为丰富，在我国的能源结构中占据了近 70%。长期的开发和利用使得煤炭资源大量减少，并且造成了严重的环境污染。相关数据显示从 1980 年到 2005 年我国 SO₂ 排放量翻了近一倍，达 2549 万吨，居世界第一位^[2,3]。有关专家指出每排放一吨 SO₂ 造成的经济损失约为 2 万元。虽然 2010 年全国二氧化硫排放总量下降至 2267.8 万吨，全国城市空气二氧化硫（SO₂）、可吸入颗粒物（PM10）的年均浓度也分别下降了 26.3%和 12%，但由于我国 SO₂ 排放基数大，减排任务仍然十分艰巨。国家“十二五”规划提出到 2015 年全国化学需氧量(COD)和二氧化硫排放总量分别不能超过 2347.6 万吨、2086.4 万吨，比 2010 年的 2551.7 万吨、2267.8 万吨各减少 8%。我国 CO₂ 排放量也十分巨大，预计 2025 年前后很可能超过美国成为世界第一大 CO₂ 排放国^[4]。另外，我国石油缺口也日益加大，预计 2020 年我国石油缺口将达到 3.0 亿吨以上，对外依存度超过 60%。能源安全已引起了政府的高度重视，因此，在能源与环境的双重压力下，在我国发展生物质能显得尤为重要。

我国生物质资源分布广且产量大，理论生物质总量约有 50 亿吨，是我国目前总能耗的 4 倍^[5]。主要来源于以下几个方面^[6]：

1.农业废弃物，如各类稻壳、蔗渣、秸秆等；林业废弃物，如木屑、废木材、枝桠材等。

2.工业废弃物，如酿酒厂、糖厂、造纸厂、碾米厂、家具厂和食品厂等的废料。

3.生活垃圾，如城市生活垃圾；有机废水，如城市生活污水、人畜粪便、工业有机废水等废弃物。

4.能源作物，如油菜、甘蔗、甜高粱、木薯等；能源植物，如芒草、速生林等。

2010 年我国农业生产废弃物为 7.3 亿吨。随着农林业的发展，特别是我国对各种速生能源作物和能源植物实施的有计划地研究开发，生物质资源的种类和产量都将会越来越大，其开发和利用潜力也将越来越大。我国政府对生物质能也高度重视，连续在多个“五年计划”中将生物质能利用技术的研究与应用列为重点研究项目，并取得了许多优秀成果，产生了可观的经济和社会效益^[7]。

1.1.2 生物质利用技术

生物质的利用可以分为四大类^[8,9]，如图 1.1 所示

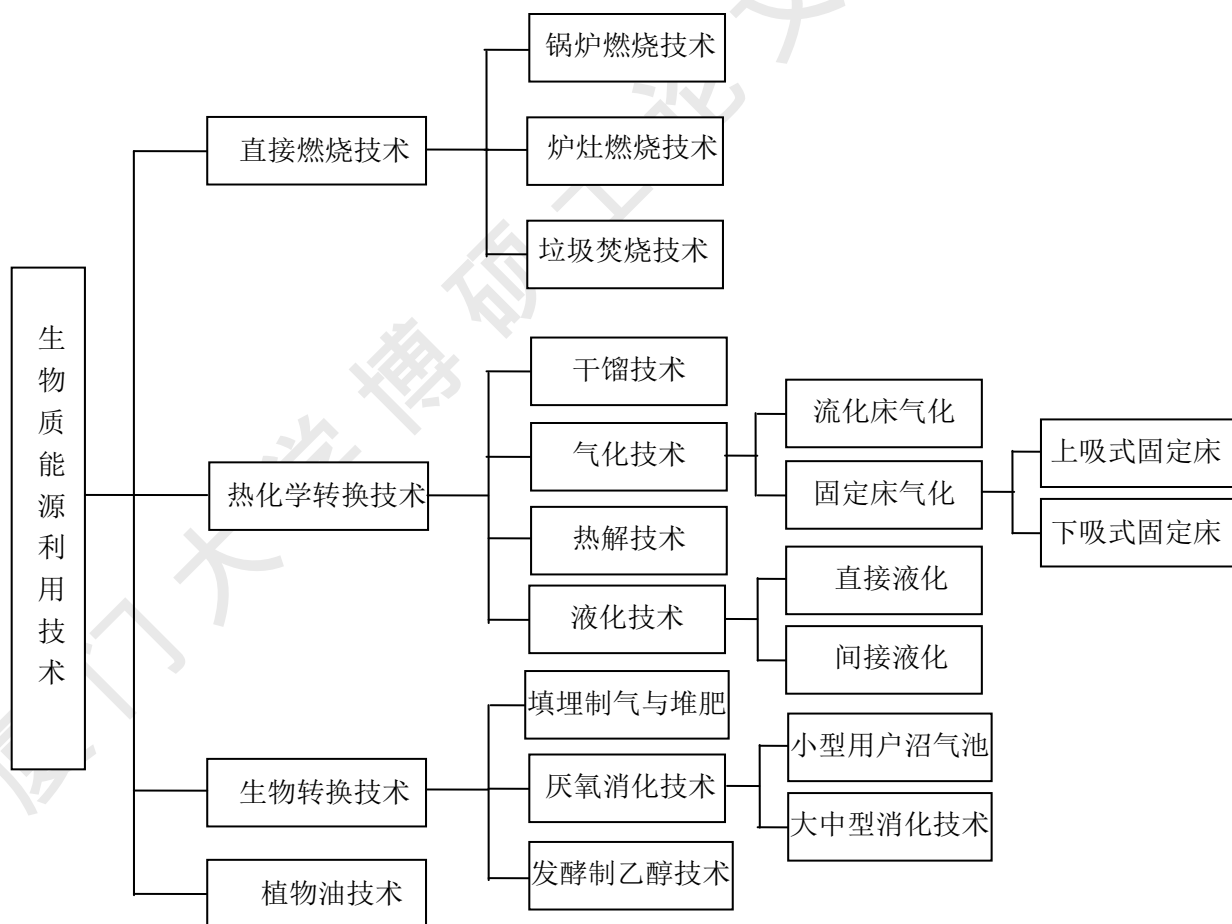


图 1.1 生物质主要利用技术

Fig.1.1 The major technologies for biomass utilization

1.直接燃烧技术,即生物质直接作为燃料燃烧,主要包括生物质炉灶和锅炉燃烧技术。直接燃烧技术是最早采用的生物质能利用方式,虽然简单方便,但其效率低,资源浪费较大。因此,需要对其进行优化和改进,才能产生较好的经济和社会效益^[10]。

2.热化学转换技术,即高温下通过化学途径利用生物质的技术,主要包括气化、热解液化和加压催化液化。气化是指在高温(一般 800 °C~1200 °C)和气化剂(氧气或含氧物)作用下,生物质燃料中的可燃部分转化成可燃气(主要指氢气、一氧化碳、甲烷)的热化学反应,热解液化是在中温(400 °C~600 °C)、无氧条件下将生物质裂解成蒸汽,然后将蒸汽冷凝液化的过程。加压催化液化是把生物质放在高压设备中,添加适宜的催化剂,在一定的工艺条件下反应生成液化油的过程^[11]。

3.生物化学转换技术,是指生物质在微生物的作用下发酵制备酒精和厌氧消化生产沼气的过程。

1.2 生物质快速热解技术

1.2.1 生物质快速热解及其机理

生物质快速热解是一种高效利用生物质的手段,是指在中温(400 °C~600 °C)无氧条件下将生物质颗粒(一般要求粒径 $d < 2 \text{ mm}$)迅速(停留时间 $t < 2\text{s}$)热解成蒸汽,然后蒸汽快速冷凝液化的过程。热解产物主要有生物油、焦炭和不凝性气体。影响热解的因素主要有以下几种:

1.原料种类。生物质的主要成分包括半纤维素、纤维素和木质素;不同生物质这三种组分含量不同。若三种组分独立热解,其热解温度和产物也不同。半纤维素最先热解,热解温度区间较低,木质素接着热解,最后是纤维素热解,木质素热解区间最宽,完全热解所需温度也最高。半纤维素和纤维素的热解产物主要是醇、酮、醛和一些糖苷类化合物。木质素热解产物主要是酚类和少量多环芳烃类物质。另外,不同生物质中灰分含量也不同,灰分会影响生物质的热解过程。总之,原料种类是影响生物质热解的一个重要因素。刘运权等^[12]在鼓泡流化床反应器中对松树、杨树、芒草和甜高粱等进行热解发现,在相同的条件下,木质类生物质松树和杨树具有较高的生物油产率,草本类生物质芒草和甜高粱由于含灰

分较多，热解固体产物焦炭较多而生物油产率较少，同时，生物油含氧量也较少。

2.热解温度。热解温度对生物质热解产物的组成和结构变化有很重要的影响。当温度升高到一定程度时，生物质内部的有机官能团发生断裂、重组，释放出大量挥发分(液体和气体产物)。随着裂解温度的升高，气体产物增加，焦炭减少。但生物油产率并非随着温度的升高而不断增加，而是呈现出先增加后降低的趋势^[13]，因此，对于生物质热解，并非温度越高越好。

3.升温速率。升温速率增大能使热解区间向低温方向移动，热解起始温度降低^[14]。升温速率增加，生物油产率增加，焦炭减少。

4.停留时间。停留时间越长裂解越充分，小分子物质越多。反之，停留时间越短大分子物质越多，液体产物增加。

5.物料粒径。物料粒径是影响传热和传质的关键因素。颗粒越大，越不利于热量传递，使颗粒内部的升温速率小于反应器中实际的升温速率。同时，颗粒粒径过大还会影响挥发分的溢出，从而影响生物质的热解行为。刘荣厚等^[15]使用流化床反应器进行榆木热解时发现，当温度为 500 °C，停留时间为 0.8 s，物料粒径为 1.8 mm 时，生物油产率最高，达 46.3%。

热解条件不同得到的热解主要产物也不同。当采用低温、低升温速率和长的停留时间，焦炭产率最高；当采用中温、高升温速率和短的停留时间时，生物油产率最大；当采用高温和长的停留时间时，气体产率最大。数据见表 1.1^[16]

表 1.1 不同热解条件所得产品产率

Table 1.1 The yield of pyrolysis products at different conditions

热解方式	热解条件	液体	固体	气体
快速	~500 °C，短的蒸汽停留时间 ~1s	75%	12 % 炭	13%
中速	~500 °C，蒸汽停留时间 10~30s	50%	25 % 炭	25%
炭化	~400 °C，长的蒸汽停留时间 ~天	30%	35 % 炭	35%
气化	750~900 °C	5%	10 % 炭	85%
烘焙	~290 °C，停留时间 10~60 min	0~5%	80 % 炭	20%

生物质快速热解的优点：

1.能广泛利用各种生物质以及将生物质中的各种成分，包括纤维素、半纤维素和木质素转化。

2.条件温和，可以在常压和中温下进行。

3.生物油产率高，最高可以达到 75%。

4.热解产物用途广泛，焦炭可用于加工活性炭或作为固体燃料，生物气可以用来作为燃气，生物油既可以用来作为燃料，也可用来提取高附加值化学品。

生物质在热解时，按半纤维素、木质素和纤维素的顺序进行热解。三种组分热解机理如下。

i. 纤维素热解机理^[17]

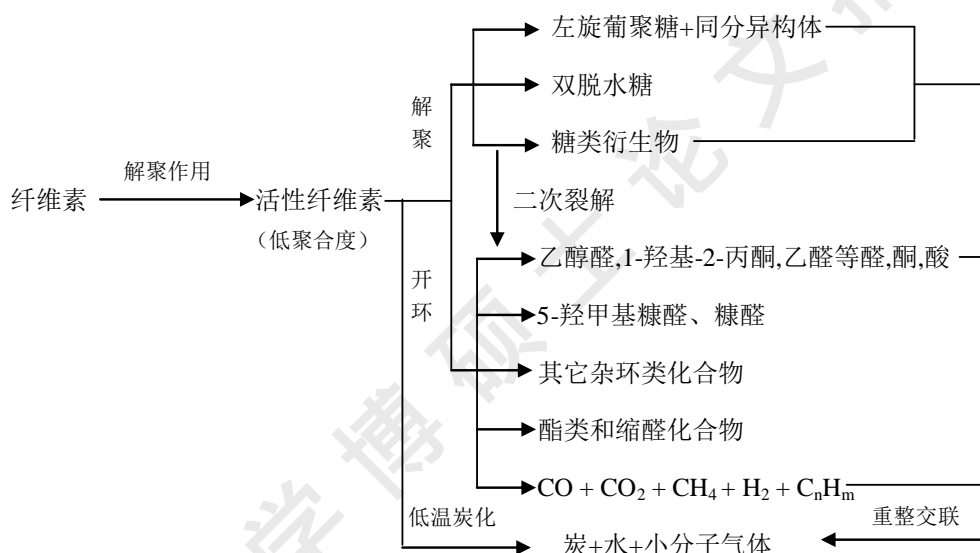


图 1.2 廖艳芬改进的纤维素热解模型

Fig.1.2 Cellulose pyrolysis model improved by Liao Yanfen

上述模型是廖艳芬在 B-S 模型上改进所得。该模型认为纤维素首先被活化为活性纤维素，活性纤维素通过一次裂解转变为左旋葡聚糖等，同时也存在另一条与之竞争的一次裂解途径，产物为乙醇醛、1-羟基-2-丙酮等醛、酮、醇、酸等。一次裂解产物左旋葡聚糖经二次裂解也可以产生醛、酮、酸、醇等产物。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

廈門大學博碩士論文摘要庫