

文章编号: 0253-240X(2006)02-0184-07

## 纤维素热裂解反应机理及中间产物生成过程模拟研究

廖艳芬<sup>1</sup>, 王树荣<sup>2</sup>, 马晓茜<sup>1</sup>

(1. 华南理工大学 电力学院, 广东 广州 510640; 2. 浙江大学 能源洁净利用与环境教育部重点实验室, 浙江 杭州 310027)

**摘要:** 基于改进的 B-S 机理模型, 通过求解物料内部和气相空间两段反应过程, 对纤维素热裂解过程中一些化合物(活性纤维素、左旋葡聚糖(LG)、乙醇醛、丙酮醇等组分)的生成和演变情况进行了模拟。结果发现, 自由水的脱除过程使物料前期升温速率发生了下降, 并未影响热解期间温度分布以及反应过程。热裂解过程中, 由于一次反应的强烈吸热, 物料在长时间内局限于中温范围, 其内部各组分质量浓度分布的区别主要体现出一次反应竞争能力的强弱。物料厚度的增加使热裂解时间延长, 并加剧物料内部的二次分解。左旋葡聚糖和其竞争产物乙醇醛的生成出现一个大量生成、快速逃逸的过程, 相比于左旋葡聚糖, 乙醇醛质量浓度的积累具有更快的速度, 体现出较高温下的竞争优势。对于小尺寸反应物, 挥发分二次反应主要发生在气相空间, 随着气相停留时间的增加, 其二次分解的程度提高, 该效果随辐射源温度的提高而加剧。相比于 LG 产率随反应时间的快速下降趋势, 高温下生物油产率的降低略显缓和, 其变化主要是组分分布的改变, 即从大分子结构降解为小分子结构。

**关键词:** 纤维素; 热裂解; 机理; 模拟; 中间产物

中图分类号: TK6 文献标识码: A

## Simulation of cellulose pyrolysis mechanism and formation process of intermediate products

LIAO Yan-fen<sup>1</sup>, WANG Shu-rong<sup>2</sup>, MA Xiao-qian<sup>1</sup>

(1. Electric Power College, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Clean Energy and Environment Engineering Key Laboratory of Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Based on the modified Brodio-Shafizadeh mechanism, a two-stage model was proposed to simulate the formation and decomposition of intermediate products including active cellulose (AC), levoglucosan (LG), hydroxyl-acetaldehyde (HAA), acetol and furfural in the cellulose pyrolysis. Results show that the water evaporation only decreases the heating rate of the pyrolysis prophase, while it has no effects on the temperature distribution and reaction process in the main pyrolysis stage. Cellulose material stays for a long time in the middle temperature due to the endothermic effect of primary cracking. The concentration of LG and other competitive compounds in the fabric structure is primarily determined by its competitive reaction of formation. The rising of material thickness would prolong the decomposition time of cellulose, and enhance the secondary cracking within the fabric structure. The formation process both LG and HAA shows the characteristic of fast formation and rapid escape, but HAA presents a faster accumulating tendency that will be enhanced at high temperature. For small size materials, the secondary reaction of volatile occurs largely in the gaseous phase rather than in the solid phase. The longer residence time of volatile in the high temperature region will induce deep decomposes of LG. Compared with the rapid decrease of LG yield with reaction time, the yield of tar falls slowly at high temperature. The major change exists in the distribution of components, i. e. the large molecule compounds being decomposed into small ones.

**Key words:** cellulose; pyrolysis; mechanism; simulation; intermediate product

生物质热裂解制取生物油技术能以连续的工艺将生物质废弃物转化为易储存、易运输、能量高的液体燃料成为世界生物质能研究开发的前沿技术<sup>[1,2]</sup>。目前获取的生物油成分成百上千,并且具

有高水分和高氧的质量分数,使其难于直接得到高层次利用<sup>[3,4]</sup>。为提高生物油品质,优化控制高附加值产物产率,从而规模化热裂解生产工艺,分析生物质热裂解机理过程、产物演化趋势和反应途径成

收稿日期: 2005-09-01; 修回日期: 2005-12-11。

基金项目: 国家自然科学基金(50476057); 广东省自然科学基金(003045); 华南理工大学自然科学基金(323-E5040240)。

作者简介: 廖艳芬(1976-)女, 湖北人, 博士, 讲师, 主要研究生物质废弃物资源化利用。E-mail: yfliao@scut.edu.cn。

为当前研究重点<sup>[5,6]</sup>。本文研究以生物质主要成分纤维素为对象,在前期实验基础上<sup>[7-9]</sup>,建立纤维素热裂解综合模型,探讨其热裂解机理和中间演化过程,以为生物质热裂解规模化应用提供理论基础。

## 1 实验部分

实验装置主体部分为“卜”形石英玻璃反应器,通电硅碳管同心套在石英管反应器外侧,提供纤维素热裂解需要的热量<sup>[5,7]</sup>。石英管中部布置陶瓷多孔板,承托物料的同时便于载气顺利流通,反应器出口安装了石英棉丝网,作为焦炭的过滤装置。反应生成的挥发分随同载气流经三级石英玻璃冷凝管(-45℃),可凝结的挥发分在冷凝器中凝结为生物油,不可凝的挥发分以气态形式排出系统,由气袋收集。

实验的物料为纤维素质量分数为99.99%的定性滤纸,厚度为0.18 mm,实验时将其卷成圆筒形状(直径×高度:18 mm×50 mm),每次实验逐次投入9个纤维素圆筒到反应器中,其质量之和为2.0 g左右。热解产物焦炭和生物油产率通过直接称重法确定,轻质气体产率则采用差减法计算获得,生物油中成分采用GC-MS联用系统进行定量分析。采用两个铠状铂热电偶与硅碳管直接接触检测辐射源温度(RST),分别布置在陶瓷多孔板高度上20 mm和60 mm处,辐射源温度取两者的平均值。反应装置和实验方法参见文献[5,7]。

## 2 数学模型

**2.1 网格划分和简化假设** 依据该实验系统,纤维素受硅碳管的辐射发生热裂解反应,生成的挥发分和气体产物在物料的孔隙结构中由内而外流动,并从物料内外两个表面释放到反应器空间,发生气相二次反应,因此本模型包括了两个部分:物料内部的主反应和物料外部的的气相二次反应部分。为使模型计算相对简化,对一些条件进行假设和简化:

- (1) 纤维素内部分布均匀,初始具有相同的孔隙率、导热、比热容、黏度、穿透性等特性值。
- (2) 气相空间中,假设物料内部释放出来的挥发分与载气能发生快速均匀的混合。
- (3) 纤维素物料内部,挥发分和气体在颗粒内部的任何位置与固体物质保持瞬时的热平衡。
- (4) 忽略物料中挥发分逸出和质量浓度变化引起的体积皱缩和变形,仅考虑相应的孔隙率变化。

依据以上假设,对气相反应空间沿高度方向进行网格划分见图1(a),其反应过程模拟为沿Z方向的一维模型。纤维素沿半径方向等距离划分为3个

控制单元,其内部的反应过程模拟为r方向的一维模型见图1(b)和图1(c)。

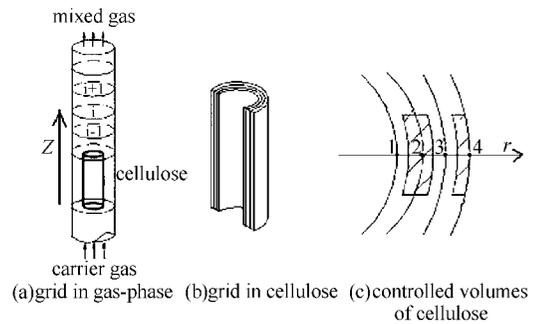


图1 纤维素物料和气相空间示意图

Figure 1 Schematic graph of cellulose and gas-phase grids

**2.2 反应动力学模型** 基于实验结果<sup>[5,8]</sup>,本文在Brodi-Shafizadeh (B-S)机理模型<sup>[10]</sup>基础上进行改进,将中间产物左旋葡聚糖(LG)的二次反应途径引入模型之中,改进B-S机理模型见图2。

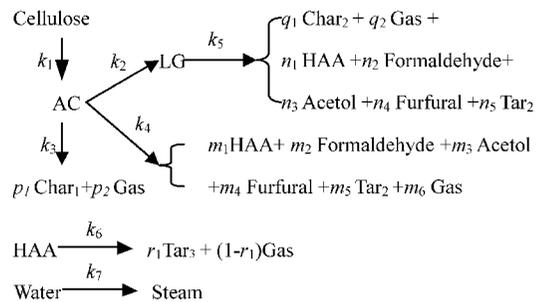


图2 改进的B-S机理模型

Figure 2 The modified B-S mechanism model

由图2可知, $k_i$  ( $i = 1 \sim 7$ )为反应速率常数。低温下,活性纤维素(AC)通过内部脱水反应 $k_3$ ,交联重形成一次焦炭和气体。随着温度的升高,异裂 $k_2$ 和均裂 $k_4$ 两种热解途径竞争消耗AC。其中缩醛结构的开环以及环内C-C键的断裂生成包括乙醇醛(HAA)、甲醛和丙酮醇等其他小分子挥发分和气体,转糖基作用下糖苷键的断裂形成了包括LG及其同分异构体的脱水糖成分,LG进一步发生二次裂解 $k_5$ ,生成了包括自身以外的所有纤维素热裂解产物。Char<sub>1</sub>和Char<sub>2</sub>分别为低温下脱水炭化生成的一次焦炭与挥发分气相二次反应生成的二次焦炭。生物油中化合物LG、HAA、甲醛和丙酮醇单独列出,呋喃类化合物集总为Furfural,其余的醛、酮、酯类生物油组分则综合为Tar<sub>2</sub>。

随着温度的提高和挥发分在气相中停留时间的增加,除焦炭和气体认为是稳定产物外,其他挥发分将发生进一步的裂解反应 $k_6$ ,生成Tar<sub>3</sub>和气体与二

次焦炭。尽管其再次热裂解的程度很小,为了探讨中间产物的演化过程,改进的模型中以 HAA 为例进行了模拟。试验发现乙醇醛、乙醛、丙酮醇等小分子化合物的二次反应中,仅有微量的焦炭生成,气相中主要的反应发生在分解过程。聚合、交联的概率非常少,因而二次焦炭的生成在这里被省略。

由于纤维素具有很强的吸湿性,即使经过干燥的物料,在储存和称重等过程中也会吸收一定水分。这部分自由水在热裂解初期通过蒸发释放出来,为尽可能全面的模拟热裂解过程,计算中将自由水蒸发过程( $k_7$ )也纳入了模型之中。

竞争反应  $k_4$  中,各反应产物的反应摩尔系数  $m_i$  ( $i = 1 \sim 6$ ) 可通过温度无限外推法计算获得<sup>[5,11]</sup>。由于 LG 在二次反应中发生与葡萄糖单体类似的均裂反应,假设 LG 二次反应中, HAA、丙酮醇等组分反应摩尔系数  $n_i$  ( $i = 1 \sim 5$ ) 也遵循反应  $k_4$  中同样的比率关系,反应摩尔系数  $q_1$  和  $q_2$  通过无限外推法计算获得。改进 B-S 模型的反应系数参见文献 [12] HAA 二次热解反应摩尔系数  $r_1$  假定为 0.5,其他动力学参数(活化能  $E_i$ , 指前因子  $A_i$ 、反应热  $\Delta H_i$ )<sup>[8,13~15]</sup> 从文献中选取,将这些数据综合为表 1。

表 1 纤维素热裂解反应动力学参数

Table 1 Kinetic parameters in cellulose pyrolysis reaction

Reaction $i$	$E_i / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_i / \text{S}^{-1}$	$\Delta H_i / \text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
1	242.8	$2.8 \times 10^{19}$	-40
2	149.94	$7.9 \times 10^{10}$	-418
3	147	$3.16 \times 10^9$	-418
4	194.37	$1.4 \times 10^{14}$	-418
5	185.17	$3.5 \times 10^{10}$	42
6	217.36	$1.2 \times 10^{10}$	42
7	48	$3.33 \times 10^{10}$	-2 260.9

**2.3 质量守恒和能量守恒方程** 依据上述动力学模型,以控制容积为单元,采用一级反应对各组分沿圆柱筒半径  $r$  方向列出质量守恒方程、气相组分的连续性微分方程。

$$\frac{\partial \rho_{\text{Cellulose}}}{\partial t} = -k_1 \cdot \rho_{\text{Cellulose}} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{AC}}}{\partial t} = k_1 \cdot \rho_{\text{Cellulose}} - (k_2 + k_3 + k_4) \cdot \rho_{\text{AC}} \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{Char}_1}}{\partial t} = p_1 \cdot k_3 \cdot \rho_{\text{AC}} \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{Char}_2}}{\partial t} = q_1 \cdot k_5 \cdot \rho_{\text{LG}} \quad (4)$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{LG}}}{\partial t} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot \rho_{\text{LG}} \cdot u_{\text{LG}} / \varepsilon) = k_2 \cdot \rho_{\text{AC}} - k_5 \cdot \rho_{\text{LG}} \quad (5)$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{HAA}}}{\partial t} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot \rho_{\text{HAA}} \cdot u_{\text{HAA}} / \varepsilon) = m_1 \cdot k_4 \cdot \rho_{\text{AC}} + n_1 \cdot k_5 \cdot \rho_{\text{LG}} - k_6 \cdot \rho_{\text{HAA}} \quad (6)$$

$$\frac{\partial \rho_{\text{Gas}}}{\partial t} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} (r \cdot \rho_{\text{Gas}} \cdot u_{\text{Gas}} / \varepsilon) = p_2 \cdot k_3 \cdot \rho_{\text{AC}} + m_6 \cdot k_4 \cdot \rho_{\text{AC}} + q_2 \cdot k_5 \cdot \rho_{\text{LG}} + r_1 \cdot k_6 \cdot \rho_{\text{HAA}} \quad (7)$$

式中  $\varepsilon$  为孔隙率,  $\rho$  为质量浓度,  $t$  表示时间。由于甲醛、丙酮醇以及呋喃等组分具有与乙醇醛相似的表达形式,其方程式在此省略。纤维素热裂解生成的挥发分和气体在质量浓度梯度作用下,通过孔隙结构流向物料表面,进入气相空间,在孔隙中流动的同时发生二次裂解。式(5)~(7)左边第二项即为气体流动引起控制容积内该组分质量浓度的变化,其中  $u$  为流体在孔隙中的流动速度,该速度的计算采用 Darcy 定理,由总压的变化可分别计算出液体和气体的速度,模型中将各气体简化成具有相同的流动速度。

$$\frac{\partial}{\partial t} (T \sum_{i=1}^{13} \rho_i C_i) + \frac{1}{\delta} (T \sum_{i=1}^{10} \rho_i C_i u_i) = \frac{2}{\delta} (\alpha_f (T_f - T) + \varepsilon_0 \sigma (RST^4 - T^4)) + Q_{\text{re}} \quad (8)$$

式(8)为纤维素物料能量守恒微分方程,第一项为控制容积内能量的积累,第二项是流动引起的焓流,物料与环境之间能量的传递以右边第一项描述,最后一项  $Q_{\text{re}}$  是各步反应的反应热之和,其计算见方程式(9)。

$$Q_{\text{re}} = k_1 \Delta H_1 \rho_{\text{Cellulose}} + \sum_{i=2}^4 (k_i \Delta H_i) \rho_{\text{AC}} + k_5 \Delta H_5 \rho_{\text{LG}} + k_6 \Delta H_6 \rho_{\text{HAA}} + k_7 \Delta H_7 \rho_{\text{water}} \quad (9)$$

方程式中  $C$  为比热容,  $T$  为温度,  $\delta$  为纤维素厚度,  $\alpha_f$  为对流换热系数,  $\varepsilon_0$  为物料黑度,  $\sigma$  为 Stefan-Boltzmann 常数,  $RST$  为辐射源温度,下标  $f$  表示气相空间挥发分与载气的混合气流。

热解生成的气态产物通过内外表面进入气相空间,在气相空间发生二次热裂解反应。与固相中进行区别,各产物质量浓度下标中增加符号  $g$ 。按照图 1 气相空间的网格划分,沿着  $Z$  方向各控制单元中连续性方程表示如下:

$$\frac{\partial \rho_{\text{LGg}}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial z} (\rho_{\text{LGg}} u_f) = k_2 \rho_{\text{ACg}} - k_5 \rho_{\text{LGg}} \quad (10)$$

其中,  $u_f$  为热解产物与载气的混合物由下而上的流速。其他成分的方程可参见文献 [12],气相空

间能量守恒差分方程表达如下:

$$\frac{\partial}{\partial t} (T_f \sum_{i=1}^{10} \rho_{ig} C_{ig}) + \frac{\delta}{\delta z} (T_f u_f \sum_{i=1}^{10} \rho_{ig} C_{ig}) = 4\alpha_f (T_w - T_f) / D_{in} + Q_{re} \quad (11)$$

$\alpha_f$  为气相流体与石英管壁之间的对流换热系数,  $D_{in}$  为石英管的内径。

### 3 模拟结果与分析

按照以上模型,本文对辐射源 700 K ~ 1 200 K, 载气流量为 100 L/h ~ 700 L/h 下,普通定性滤纸(厚度为 0.18 mm,水分的质量分数为 0 ~ 20%) 在快速热裂解装置中的热裂解行为进行模拟,采用 Fortran 语言进行数值计算。

**3.1 热解中物料内部温度分布** 模拟计算发现辐射源温度 880 K, 700 L/h 载气流量下,自由水的质量分数为零的物料在 2.0 s 以前热解反应速率非常低,物料快速加热升温至 690 K 左右,外表面 4、内表面 1、中间层 3 和中间层 2 控制单元在该过程中保持在同样的温度水平见图 3。一次反应吸热效应使纤维素升温受到强烈的抑制,升温速率逐渐缓慢,并在随后的 6 s 内局限于 700 K ~ 760 K。同时,随着反应的推进,内外层温度差逐渐拉大,一次反应吸收了传递进来的热量,热量从外向内的传递被截断,直至该纤维层的一次反应结束,温升速率又逐渐提高,达到与环境稳定的换热平衡。

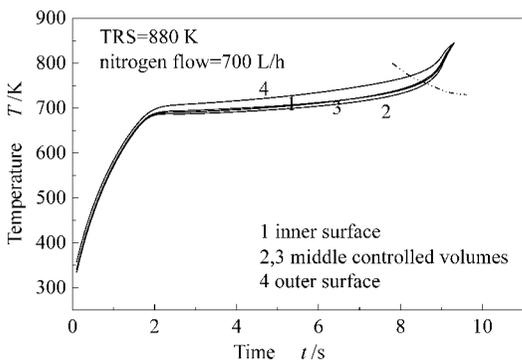


图 3 纤维素内部温度的时间分布

Figure 3 Cellulose temperature vs. time  
(0% water content)

由此可见,纤维素热裂解过程中,一次反应吸热对热解进行的程度具有重要影响,快速发展的热解过程由于对热量的需求得不到满足,导致物料整体温度长时间内处于中温状态,而这恰好满足了生物质热裂解制取生物油保持中温的必要条件。另一方面,模拟结果也说明在小厚度物料条件下,忽略内部热阻因素,纤维素热裂解过程中物料与外界之间换

热条件是热裂解工艺中关键因素。在辐射加热这种受热方式的反应器中,过低的热流强度将使反应局限在炭化过程中,而太高的辐射又会使物料整体温度快速提升到气化范围内,720 K ~ 970 K 辐射源温度是获得高产率生物油的有效范围。

### 3.2 自由水分的质量分数对热裂解过程的影响

考虑到生物质原料包含一定的水分,为研究水分的质量分数对热裂解过程和成分的影响,本文对自由水的质量分数为 20% 的物料热解过程中温度的分布进行了模拟,见图 4。

从图 4 可以看到,水分蒸发的气化潜热吸收了物料从外界换热获得的能量,使纤维素的升温过程呈现出阶梯提高现象。在 0.8 s ~ 2.5 s 这段水分蒸发最剧烈的阶段,物料整体停留在 450 K ~ 510 K,直到脱水过程结束才重新开始快速升温。对比图 3 的温度变化,越过初始升温过程后,热解阶段具有相同的温度分布,将图 4 曲线向左平移 1.8 s 后,各层温度与图 3 得到很好吻合。图 4 中虚线即为零自由水的质量分数下,外表面温度分布曲线的平移,越过自由水蒸发后,与曲线 4 完全重合。

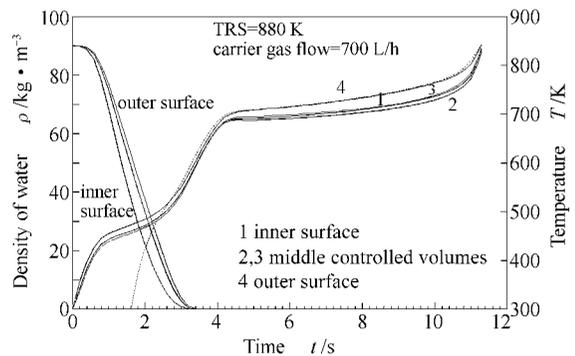


图 4 纤维素内部温度的时间分布

Figure 4 Cellulose temperature vs. time  
(20% water content)

由于升温的延迟,纤维素热裂解反应相应发生顺延。但是,两组自由水分的质量分数下的计算结果表明,纤维素热裂解过程基本上在水分脱除结束之后才开始发生,物料温度分布并未受到水分的质量分数的影响,仅仅由于水分脱水后孔隙率的提高,挥发分和小分子气体在物料内部流动速度得到了提高,但该影响效果并不强烈,对热裂解进程和最终产物的分布未发生明显影响。即作为热裂解反应的前期行为,自由水的脱除过程仅仅使物料整体升温速率发生了下降,而并未影响到热解期间的温度分布以及反应过程。

**3.3 纤维素与活性纤维素演化过程** 温度逐层传递导致了热裂解行为由外而内逐层的进行。图 5 为纤维素和 AC 的演化。纤维素的消耗大致在 2.3 s 转化完毕,此时 AC 的生成和转化达到了最高质量浓度,之后,在转糖基作用下糖苷键的断裂和吡喃结构的分解两竞争过程中逐渐消耗,并在 8.0 s~9.1 s 消耗殆尽,正好对应图 3 所示虚线,物料重新获得快速升温的时间。

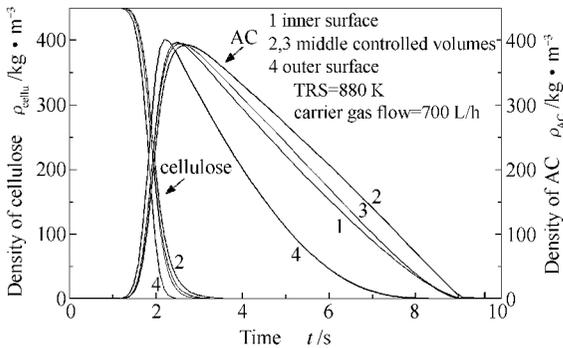


图 5 纤维素和 AC 质量浓度随时间的变化

Figure 5 The density of cellulose and AC with time

增加物料厚度到 1 mm,纤维素热解过程中活性纤维素的发展过程与 0.18 mm 物料中活性纤维素的分布见图 6,但由于热阻的提高,热裂解时间延长到 16 s,同时各层之间转化差距拉大,在外表面要完全转化后,内层的活性纤维素才开始分解。逐层转化的结果将带来外层温度在反应后期的快速增加,而此时内层生成的挥发分经由外层向气相空间扩散,从而导致二次分解反应的加剧。因此,在以生物油为目的的热裂解工艺中也强调了物料尺寸必须控制在一定范围内的要求。

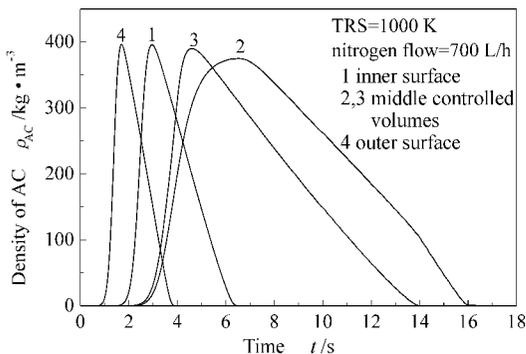


图 6 厚物料中活性纤维素质量浓度的变化

Figure 6 The AC density in thick material vs. time

焦炭产物通过两个途径生成,一是 AC 低温条件下的脱水、交联重整形成一次焦炭( Char<sub>1</sub> );另外一条途径是 LG 等一次产物在从内而外的流动过程

中,流经纤维素、活性纤维素、一次焦炭形成的孔隙结构发生二次反应,其中部分重整为二次焦炭。

如图 7 所示,随着 AC 的逐层转化,一次焦炭的形成也是逐层进行,其质量浓度取决于 AC 在该层中温度经历。由于炭化是低温过程,因而尽管外表面 AC 反应速度快于其他层,但和同时发生的 AC 裂解反应相比较,脱水重整反应在温度较高的外表面反而不具有竞争优势,因而最终生成的一次焦炭质量浓度低于其他各层。二次焦炭的生成与当地温度以及一次挥发分的质量浓度成正比,模拟发现在 700 K~1 000 K 辐射源下,物料在整个反应段都集中在中温,二次反应程度微乎其微,仅 10<sup>-6</sup> 数量级,可以忽略不计。由此可见,一次反应的强烈吸热将物料在长时间局限于中温范围,从而降低了一次挥发分发生二次反应的概率,因此,生物质结构内部各组分质量浓度分布的区别主要体现在一次反应竞争能力的强弱。

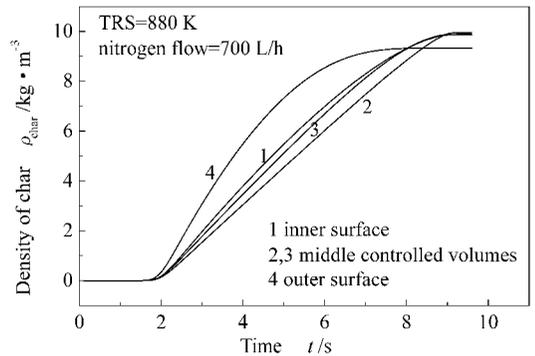


图 7 物料中一次焦炭的质量浓度分布

Figure 7 The primary char density with time

**3.4 LG 和 HAA 的生成过程** 图 8 为物料内部 LG 质量浓度随反应推进的生成情况。挥发分在孔隙结构中流动,其质量浓度分布由反应速率、AC 转化程度、温度及流速综合作用。反应初期,表面温度略高于内部, LG 在表面上的质量浓度分布高于物料内部,但是由于整体温度的限制,其生成是少量而相对慢速的过程。随着温度的进一步提高,外表面控制单元中 LG 的生成快速增长,同时挥发分从表面控制单元流出速度也相应提高,因而相对于内部控制单元,外表面是一个产物大量生成,快速逃逸的过程,并在两过程的综合作用下较长时间内维持在质量浓度稳定的阶段。内部单元中 LG 的生成逐层推进,由于挥发分的流出低于生成速度的原因,中间控制单元中 LG 的质量浓度还是一个逐渐积累的过程。

与 LG 在各层控制单元中的质量浓度分布类似, HAA、丙酮醇等开环竞争产物也是大量生成、快

速逃逸的过程。但是,相比 LG, HAA 质量浓度在积累期间具有更快的爬升速度,该结果体现出较高温条件下 HAA 竞争消耗 AC 的优势。模拟发现,880 K 辐射源下, LG 在物料内部并未发生大量的二次裂解, HAA 完全来自于 AC 的分解。

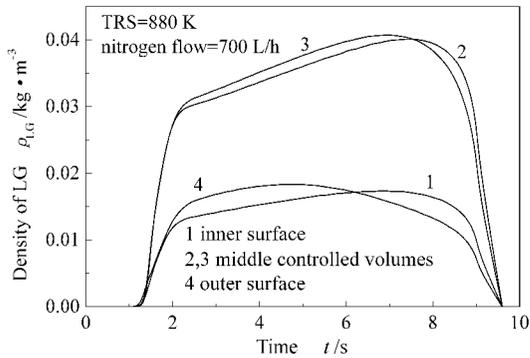


图 8 物料中左旋葡聚糖质量浓度随时间的变化

Figure 8 The density of LG with time

**3.5 气相二次反应** 从物料表面逃逸的挥发分进入气相与载气混合,在载气的携带下流经反应器的气相空间。

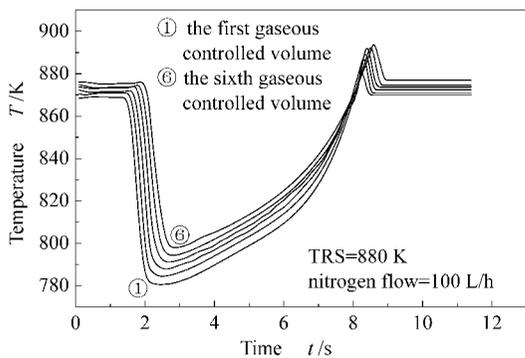


图 9 气相平均温度随时间的变化

Figure 9 Average temperature in gas phase with time

图 9 为中温辐射,100 L/h 载气流量气相平均温度随时间的变化,标号①、⑥分别代表图 1(a)中从下至上控制容积的序号。反应初期,从物料表面逃逸的气态产物,由于温度低于载气,进入气相后导致该控制单元平均温度直线降低,直到 2.1 s 左右后,气态产物质量流量逐渐减少,伴随着物料表面温度的提升,气相平均温度开始缓慢提高。该“v”形作用效果从控制容积 1 逐层传递到反应器出口,到 7.6 s 各层温度达到 850 K ~ 860 K,气相二次反应程度加剧,二次裂解释放出的反应热引起反应后期气相平均温度超出各层载气的初始值,直到反应结束后恢复平衡。

与物料长时间局限在中温水平不同,通过与反应管壁的换热,气相空间在挥发分进入之前就已经具有相对较高的温度水平。对比图 9 和图 3,可以看到即使在 880 K 的中温辐射下,气相能获得 780 K ~ 880 K,而该条件下的物料由于一次反应吸热被局限在 680 K ~ 780 K。相比而言,二次反应将主要发生在气相空间,特别在高温辐射和小载气流量下,决定最终产物分布的反而是气相二次反应。

考察 1 200 K 辐射源温度、100 L/h 的载气流量下,气相二次反应对整体产物产率的影响。图 10 显示了生物油、LG、HAA 以及气体产物从物料表面释放出的产率以及经历气相二次反应后的最终产率随时间的分布趋势。

从图 10(a)中可以看到,在 1 200 K 辐射源下,纤维素经历了一个非常快速的热裂解过程,整个反应阶段仅耗时 2.13 s,而且即使是在这样的高温环境下,由于一次反应吸热,物料温度陷入中温区域,在争夺活性纤维素的竞争中,仍是 LG 的生成占优势地位,从而获得了 41.9% 的高产率。从物料表面释放出来的左旋葡聚糖,由于对高温的强烈敏感,进入气相后发生了二次分解反应,在图 10(a)中形成喇叭型的分布,最终收集到 10.47% 的产率。

消耗的 LG 转化为 HAA、甲醛、丙酮醇、糠醛和气体等小分子产物。模拟得到 1.4 s 时刻气相各层处于 960 K ~ 1 000 K, LG 二次裂解开始飞快增长,对应小分子产物产率的快速增加。在随后的 0.73 s 内,由于二次反应放热,气相温度快速增长到 1 150 K, LG 转化速度和 HAA 二次分解速度相当,气相中两者质量浓度也达到相同数量级,因而反应后期, LG 分解生成的 HAA 又部分消耗到 HAA 自生二次裂解上,最终收集到 6.93% 产率的 HAA,结果见图 10(b)。

作为高温产物,气体产物在该反应条件下具有最快的增长速度,最终达到 48.76% 的产率见图 10(c)。与 LG 的下降趋势相比,高温下生物油产率的降低略显缓和,结果见图 10(d),从 78.98% 降低到 49.67%。主要的变化是生物油组分分布的改变,从大分子结构的 LG 降解为小分子结构,如丙酮、丙烯醇、甲醛、乙醇醛、乙醛等。在热裂解工艺中,需要根据制备产物要求的不同,选择合适的反应条件,比如为获得 LG,相当短的气相停留时间是条件之一,而为获得液体燃料为目的,综合考虑载气加热和冷却所用的能耗,以及生物油产率优化,可以选择小于 1.0 s 的停留时间。

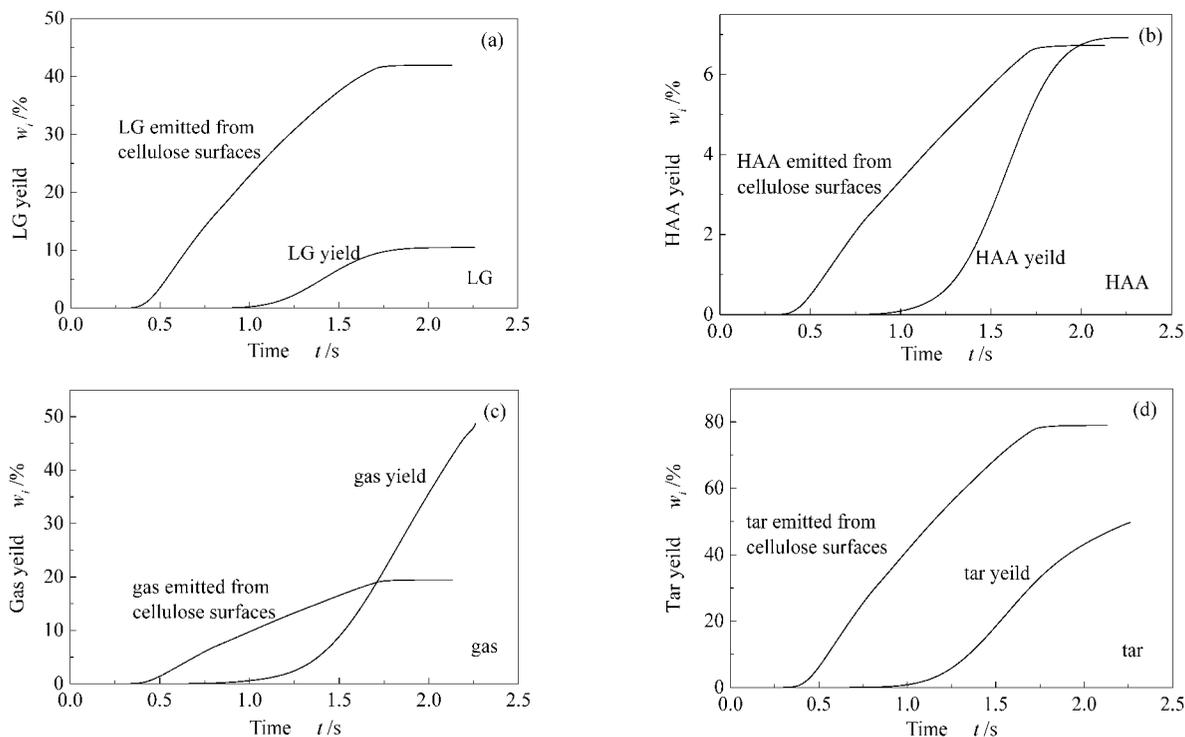


图 10 纤维素热裂解产物产率随时间的分布

Figure 10 Yields of cellulose pyrolysis product vs. time

TRS = 1 200 K , nitrogen flow = 100 L/h

## 参考文献 :

- [ 1 ] YAMAN S. Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstock[ J ]. *Energy Convers Manage* ,2004 ,**45**( 5 ) :651-671.
- [ 2 ] LAPPAS A A , SAMOLADA M C , IATRIDIS D K , VOUTETAKIS S S , VASALOS I A. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals[ J ]. *Fuel* ,2002 ,**81**( 16 ) :2087-2095.
- [ 3 ] BRIDGEWATER A V , PEACOCKE G V C. Fast pyrolysis processes for biomass[ J ]. *Renewable Sustainable Energy Rev* ,2000 ,**4**( 1 ) :1-73.
- [ 4 ] LUO Z Y , WANG S R , LIAO Y F , ZHOU J S , GU Y L , CEN K F. Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel[ J ]. *Biomass Bioenergy* ,2004 ,**26**( 5 ) :455-462.
- [ 5 ] LUO Z Y , WANG S R , LIAO Y F , CEN K F. Mechanism study of cellulose rapid pyrolysis[ J ]. *Ind Eng Chem Res* ,2004 ,**43**( 18 ) :5605-5610.
- [ 6 ] LEDE J , BLANCHARD F , BOUTIN O. Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets : Products and mechanisms involved in transient and steady state conditions[ J ]. *Fuel* ,2002 ,**81**( 10 ) :1269-1279.
- [ 7 ] 廖艳芬 , 王树荣 , 骆仲决 , 岑可法. 氯化钙催化纤维素热裂解动力学研究[ J ]. *燃料化学学报* ,2005 ,**33**( 6 ) :692-697. ( LIAO Yan-fen , WANG Shu-rong , LUO Zhong-yang , CEN Ke-fa. Kinetics analysis of cellulose pyrolysis catalyzed by calcium chloride[ J ]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* ,2005 ,**33**( 6 ) :692-697. )
- [ 8 ] 廖艳芬 , 骆仲决 , 王树荣 , 余春江 , 岑可法. 纤维素快速热裂解机理试验研究 : I 试验研究[ J ]. *燃料化学学报* ,2003 ,**31**( 2 ) :133-138. ( LIAO Yan-fen , LUO Zhong-yang , WANG Shu-rong , YU Chun-jiang , CEN Ke-fa. Mechanism of rapid pyrolysis of cellulose : I Experimental research[ J ]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* ,2003 ,**31**( 2 ) :133-138. )
- [ 9 ] 王树荣 , 廖艳芬 , 文丽华 , 骆仲决 , 岑可法. 钾盐催化纤维素快速热裂解机理研究[ J ]. *燃料化学学报* ,2004 ,**32**( 6 ) :694-698. ( WANG Shu-rong , LIAO Yan-fen , WEN Li-hua , LUO Zhong-yang , CEN Ke-fa. Catalysis mechanism of potassium salt during rapid pyrolysis of cellulose[ J ]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* ,2004 ,**32**( 6 ) :694-698. )
- [ 10 ] BRADBURY A G W , SAKAI Y , SHAFIZADEH F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose[ J ]. *J Appl Polym Sci* ,1979 ,**23**( 11 ) :3271-3280.
- [ 11 ] 王树荣 , 廖艳芬 , 谭洪 , 骆仲决 , 岑可法. 纤维素快速热裂解机理试验研究 : II 机理分析[ J ]. *燃料化学学报* ,2003 ,**31**( 4 ) :317-321. ( LIAO Yan-fen , WANG Shu-rong , TAN Hong , LUO Zhong-yang , CEN Ke-fa. Mechanism of cellulose rapid pyrolysis : II Mechanism analysis[ J ]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* ,2003 ,**31**( 4 ) :317-321. )
- [ 12 ] LIAO Yan-fen , WANG Shu-rong , MA Xiao-qian , LUO Zhong-yang , CEN Ke-fa. A numerical simulation of cellulose pyrolysis mechanism[ J ]. *Chinese Journal of Chemical Engineering* ,2005 ,**13**( 2 ) :197-203.
- [ 13 ] BANYASZ J L , LI S , LYONS-HART J L. Cellulose pyrolysis : The kinetics of hydroxyacetaldehyde evolution[ J ]. *J Anal Appl Pyrolysis* ,2001 ,**57**( 2 ) :223-248.
- [ 14 ] VARHEGYI G , SZABO P , ANTAL Jr M J. Kinetics of the thermal decomposition of cellulose under the experimental conditions of thermal analysis. Theoretical extrapolations to high heating rates[ J ]. *Biomass Bioenergy* ,1994 ,**7**( 1-6 ) :69-74.
- [ 15 ] SHIN E-J , NIMLOS M R , EVANS R J. Kinetic analysis of the gas-phase pyrolysis of carbohydrates[ J ]. *Fuel* ,2001 ,**80**( 12 ) :1697-1709.