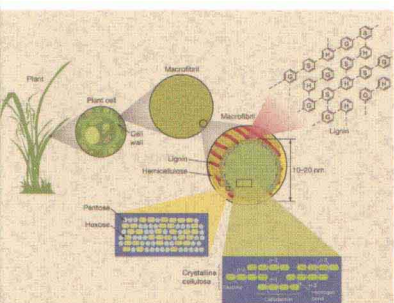


木质纤维生物质及其组分的 理化特性与热解规律

武书彬 胡元 娄瑞 吕高金 著



科学出版社

木质纤维生物质及其组分的 理化特性与热解规律

武书彬 胡元 娄瑞 吕高金 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书从木质纤维生物质的化学组成与结构入手,全面介绍了木本和草本植物纤维原料的物理化学特性、组分含量、存在形式、分离方法,以及构成木质纤维生物质的主要成分(木质素、半纤维素、纤维素)及其模型化合物在不同热化学条件下的热解规律。

本书可为从事生物质化学与化工领域研究的各类科研人员、工程技术人员提供参考,还可作为林产化工、制浆造纸工程、生物质能源与化工、资源科学与工程等相关专业研究生课程的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

木质纤维生物质及其组分的理化特性与热解规律/武书彬等著.—北京:科学出版社,2013

ISBN 978-7-03-037725-8

I. ①木… II. ①武… III. ①木纤维-生物材料-研究 ②木纤维-物理化学性质-研究 IV. ①TS102.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 120608 号

责任编辑:裴 育 唐保军 / 责任校对:鲁 素
责任印制:张 倩 / 封面设计:蓝正设计

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2013 年 6 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2013 年 6 月第一次印刷 印张:14 1/4

字数:273 000

定价:70.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)



前 言

化石能源的日益枯竭及其带来的环境问题,使得低污染和可再生能源——生物质能源的利用越来越受到人们的重视。生物质能源与化工是 21 世纪研究的热点。在化石能源全球分布与需求极端不平衡的今天,研究开发生物质能源具有重要的意义。其中,木质纤维生物质经热化学转化为高品位液态燃料与化学品,尤其是基于生物质物理化学特性,开发生物质转化为化工品,液相、气相燃料,活性炭等产品的多联产新技术,具有重要的应用前景。

由于生物质化学组成与结构的复杂性,国内外有关生物质热化学转化的理论基础研究还相对薄弱,还没有形成系统而全面的理论基础,为生物质热解转化技术的发展提供有力指导。因此,需要加强生物质热解反应机理的研究和建立新的理论体系,特别是原料的种类及原料中各种成分对热化学反应过程和热解产物的影响等。

基于非木材植物纤维原料的基本组成成分和化学结构,本书对植物纤维原料热解转化的特征产物和热解规律进行了深入研究,并对原料的三大组分(木质素、半纤维素、纤维素)进行单一组分的分离和热解特性的进一步探索,剖析单组分独立热解的产物和特性与原料全组分热解行为的关系。

本书以植物原料的理化特性为切入点,对原料中抽出物的溶出规律和矿质元素的存在形式进行深入研究,并对比了抽提预处理前后原料的热解行为和热解产物的差异。采用新的分离方法和分离手段,将木质素、纤维素和半纤维素从植物原料中高纯度、高得率地分离出来,并对此三大组分的化学结构特性进行表征,同时对其热化学转化特性和转化产物进行全面分析;揭示热解工况条件对原料热解动力学和热解产物的影响,探讨催化剂的添加对热解产物进行调控的可行性,以及热解条件对产物的选择性,并对生物质大分子的热解反应机理进行了剖析。

木质素的复杂结构决定了热化学降解过程的复杂性,也决定了它在原料全组分热解的过程中具有重要的影响。因此,第 3 章借助合成的木质素模型物和量子化学及计算机模拟,给出生物质大分子中关键化学键位与活性点,并对其在不同热化学环境下的响应和断键规律进行研究。为解答生物质单组分的化学结构与其热化学转化特性的决定性关系、明晰生物质热解机理和热解产物的调控途径提供理论支撑。

本书的著述基础是国家 973 计划项目子课题“生物质大分子结构和热化学环境下的应答机制研究(2007CB210201)”以及 2013 年获得滚动资助的 973 计划项

日子课题“生物质大分子热解构与重组规律研究(2013CB228101)”、国家自然科学基金项目“木质素在亚临界水热环境下的解聚途径及产物调控机制研究(31270635)”等部分研究工作。除作者外,973计划项目课题组的主要成员刘江燕教授、廖艳芬教授、王树荣教授、沈文浩教授、彭万喜教授、万小芳高工、李擘讲师、张斌讲师、刘颖副教授、郭大亮博士、隋鑫金博士、杨卿博士、陶正毅博士、彭云云工程师,以及研究生赵媛媛、毛翠平、张红丹、晏群山、尉慰奇、戴涛、赵玉双、程浩、李计彪、刘超、李宵红等均为本书内容的相关研究工作作出了重要贡献。在此表示衷心的感谢!

作者

2013年5月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 生物质能利用技术	2
1.2.1 生物质能的特点	2
1.2.2 生物质能转换技术	2
1.3 生物质热解技术	7
1.3.1 生物质热解产物及特点	7
1.3.2 生物质热解的影响因素	8
1.4 生物质热解反应机制研究	9
1.4.1 纤维素热解机制	10
1.4.2 半纤维素热解机制	11
1.4.3 木质素热解机制	13
1.5 展望	14
参考文献	15
第 2 章 非木材植物纤维原料的理化特征	18
2.1 原料的组成	18
2.1.1 原料的元素组成	18
2.1.2 原料的化学组成	19
2.2 抽出物含量、溶出规律及其特性	19
2.2.1 抽提剂及抽出物	20
2.2.2 抽出物的溶出规律及特性	22
2.2.3 抽提预处理对原料热解特性的影响	25
2.2.4 抽提预处理对原料热解动力学的影响	28
2.3 植物纤维原料中的矿质元素	31
2.3.1 植物纤维原料中矿质元素的含量	32
2.3.2 植物纤维原料中矿质元素的存在形式	32
2.4 植物纤维原料的热降解特性与动力学模拟	35
2.4.1 升温速率对原料热解性质的影响	35
2.4.2 热解反应动力学的模拟	37
参考文献	43

第 3 章 木质素模型物合成与计算机模拟	46
3.1 联苯型木质素模型物单元的合成	46
3.1.1 5-5'联苯型木质素模型物的合成	46
3.1.2 5-5'联苯型木质素模型物的结构表征	48
3.1.3 β -O-4 型木质素聚合物模型物的合成	52
3.1.4 结构表征	54
3.2 木质素模型物的热解行为	56
3.2.1 木质素模型物的热降解特性	56
3.2.2 木质素模型物的快速热解产物分布	57
3.3 木质素模型物的计算机模拟	60
3.3.1 分子模拟方法	60
3.3.2 分子模拟在木质素研究中的应用	62
3.3.3 5-5'联苯型二聚香兰素的结构和量子化学研究	63
3.3.4 愈创木基 β -O-4 型木质素二聚体结构和量子化学计算	71
参考文献	79
第 4 章 木质素	83
4.1 木质素的分离	84
4.1.1 木质素的分离制备	84
4.1.2 木质素的得率与纯度测定	86
4.2 木质素的物理化学性质	87
4.2.1 木质素的元素组成	87
4.2.2 木质素化学分析的前处理	88
4.2.3 木质素的相对分子质量分布	89
4.2.4 木质素的化学结构	90
4.3 木质素的快速热解产物分布	96
4.3.1 木质素的快速热解产物	97
4.3.2 温度对木质素快速热解产物分布的影响	101
4.3.3 催化剂对木质素快速热解产物分布的影响	102
参考文献	111
第 5 章 半纤维素	113
5.1 半纤维素的分离	113
5.1.1 半纤维素的分离制备	113
5.1.2 半纤维素的提纯	115
5.2 半纤维素的物理化学性质	115
5.2.1 半纤维素的化学组成	115
5.2.2 半纤维素的化学结构	116

5.3 半纤维素的快速热解产物分布	121
5.3.1 半纤维素的快速热解	121
5.3.2 温度对半纤维素快速热解产物分布的影响	123
5.3.3 催化剂对半纤维素快速热解产物分布的影响	125
参考文献	127
第6章 纤维素	129
6.1 纤维素的分离	129
6.1.1 纤维素的分离制备	129
6.1.2 纤维素的物理化学性质	130
6.2 纤维素的化学结构特征	131
6.2.1 纤维素的 FT-IR 分析	131
6.2.2 纤维素的 CP/MAS ¹³ C-NMR 分析	133
6.3 纤维素的快速热解产物分布	134
6.3.1 纤维素的快速热解	134
6.3.2 温度对纤维素快速热解产物分布的影响	137
参考文献	139
第7章 木质素在不同热化学条件下的热解行为	140
7.1 温度对木质素热解行为的影响	140
7.1.1 热裂解装置	140
7.1.2 热解参数的设定	141
7.1.3 热解实验的操作	141
7.1.4 热裂解产物的检测手段	141
7.1.5 温度对木质素热裂解产物得率的影响	142
7.2 催化剂的添加对木质素热解行为的影响	159
7.2.1 催化剂对木质素热解产物分布的影响	159
7.2.2 催化剂对木质素热失重特性的影响	162
7.3 升温速率对木质素热解行为的影响	165
7.3.1 升温速率对木质素热解的影响	165
7.3.2 升温速率对木质素热解动力学的影响	167
参考文献	173
第8章 半纤维素在不同热化学条件下的热解行为	175
8.1 温度对半纤维素热解行为的影响	175
8.1.1 热裂解装置	175
8.1.2 热裂解产物随温度的分布	175

8.2	催化剂的添加对半纤维素热解行为的影响	181
8.2.1	金属盐对半纤维素热失重的影响	181
8.2.2	金属盐对半纤维素热解逸出小分子气体的影响	184
8.3	升温速率对半纤维素热解行为的影响	186
8.3.1	升温速率对半纤维素热解的影响	186
8.3.2	升温速率对半纤维素热解动力学的影响	188
8.4	半纤维素热解反应机制的探究	193
8.4.1	乙酸的生成途径	194
8.4.2	醛酮类的形成途径	195
8.4.3	呋喃类的形成机制	195
8.4.4	芳香化合物的产生	195
	参考文献	195
第9章	纤维素在不同热化学条件下的热解行为	197
9.1	温度对纤维素热解行为的影响	197
9.2	催化剂的添加对纤维素热解行为的影响	201
9.2.1	催化剂对纤维素热解产物分布的影响	201
9.2.2	催化剂对焦油成分的影响	203
9.2.3	催化剂在固体焦炭中的存在形式	204
9.2.4	催化剂对纤维素热解动力学参数的影响	205
9.3	升温速率对纤维素热解行为的影响	206
9.3.1	升温速率对纤维素热失重特性的影响	206
9.3.2	升温速率对纤维素热解动力学的影响	207
9.4	纤维素热解反应机制探究	210
9.4.1	活性纤维素生成机制	211
9.4.2	低温下纤维素的脱水	212
9.4.3	中高温下纤维素的热裂解	212
9.4.4	纤维素二次热裂解产物的形成途径	214
9.4.5	纤维素热解反应机制模式	216
	参考文献	216

第 1 章 绪 论

1.1 引 言

化石资源的过度消耗引发了能源和环境危机,寻找环境友好的可再生能源成为人类社会生存发展所面临的重大课题。太阳能、风能、生物质能、潮汐能、地热能等具有来源丰富、清洁、可再生的特性,近年来受到国际社会的广泛关注。其中,生物质能因其二氧化碳“零排放”、存储量大、可再生、利用方式多元化等优点而备受青睐,并在当今社会能源领域占据越来越重要的地位。

生物质能源在能源利用形态方面与化石能源有相似之处,可以充分利用已经发展起来的常规能源技术进行开发利用,对常规能源有巨大的可替代性。生物质是指由光合作用产生的各种有机体。生物质能则是以生物质为载体的、蕴藏在生物质中的能量,即绿色植物通过叶绿素将太阳能转化为化学能而储存在生物质内部的能量形式。生物质能源环境友好、可再生,并且拥有丰富的存量,从生物质出发获得多种形态的绿色能源或化学品已成为目前的研究和投资热点。

生物质能源是一种环境友好的可再生能源,是煤和石油等化石燃料的始祖,被喻为即时利用、没有污染的绿色煤炭,挥发组分高、炭活性高、含硫量和灰分都比煤低。因此,利用生物质过程中,二氧化硫、氮氧化合物的排放很低或较少,并且可以做到二氧化碳的零排放。水能、风能、太阳能、地热能、电能、氢能、海洋能和核能等可再生能源,它们都是由一次能源转化而来的二次能源,只适合于转化为物理态的电能和热能,以目前的技术条件,要转化为液态燃料还很困难。唯有生物质能才是经植物光合转化成的化学态能量,最适合于转化为液态燃料。另外,生物燃料可以与化石能源一样地生产塑料等化工原料类物质性产品,这样生物基工业制品可替代石油基工业制品,这是任何其他可再生能源都做不到的。

从能源储量上看,生物质能源仅次于煤、石油、天然气三大化石能源而位列第四,存量丰富且可再生,具有广阔的发展前景。生物质资源按其来源分类可分为木材及森林、农业废弃物、水生植物、油料植物、城市和工业有机废弃物、动物粪便。全球每年经光合作用产生的生物质约 1700 亿吨,其能量相当于全球能量年消耗总量的 10 倍,而作为能源的利用量还不到总量的 1%,开发潜力巨大。据估计,我国每年产生的生物质总量有 50 多亿吨(干重),相当于 20 多亿吨油当量,约为我国目前一次能源总消耗量的 3 倍,目前我国商品化的生物质能源仅占一次能源消费的

0.5%左右。即使考虑到我国“坚持不与人争粮、不与粮争地”的原则,利用秸秆、畜禽粪便等农业农村废弃物和林木枝叶等林业废弃物开发生物质能源和生物质基化学品的前景仍然很广阔。

1.2 生物质能利用技术

1.2.1 生物质能的特点

生物质能具有可再生、低污染、广泛分布、总量丰富等特点。

1) 可再生性

生物质能与风能、太阳能等同属可再生能源。生物质能由于通过植物的光合作用可以再生,能循环长久利用。

2) 低污染性

生物质的硫、氮含量低,燃烧和热解转化过程中生成的 SO_x 、 NO_x 较少。由于它在生长时需要的二氧化碳相当于其排放的二氧化碳的量,因而对大气的二氧化碳净排放量近似于零,可有效地减轻温室效应。

3) 广泛分布性

生物质对象主要包括农林废弃物、草本类植物和工业加工废弃物,如秸秆、稻壳、甘蔗渣、锯屑、竹子、造纸工业污泥等。我国的生物质能资源丰富,特别是非林木植物生物质资源非常丰富,仅农作物秸秆、甘蔗渣、芦苇和竹子等生物质总量已超过 10 亿吨。各类农作物秸秆、薪柴以及城市垃圾等资源量估计每年可达 6.5 亿吨标准煤以上。各类农业废弃物(如秸秆等)的资源量每年约有 3.8 亿吨标准煤,其中稻草、玉米秆及麦草分别占 31.3%、27.7%和 16.0%。

4) 总量丰富性

生物质能源的年生产量远远超过全世界总能源需求量,相当于目前世界总能耗的 10 倍。我国可开发为能源的生物质资源在 2010 年已达 3 亿吨。随着农林业的发展,特别是薪炭林的推广,生物质资源更加丰富。

1.2.2 生物质能转换技术

根据原料湿度不同可将生物质分为干生物质和湿生物质两大类。一般而言,干生物质适宜采用直接燃烧、热化学法进行转换;湿生物质适宜采用以生物技术为主和以化学技术为主的方法进行转换,或经脱水、干燥转化为干生物质,再采取相应的方法处理。常见生物质的转化利用形式见图 1.1。通过以下方式,生物质可以转化为不同形式的气体、液体燃料,以及具有高附加值的化工产品等。

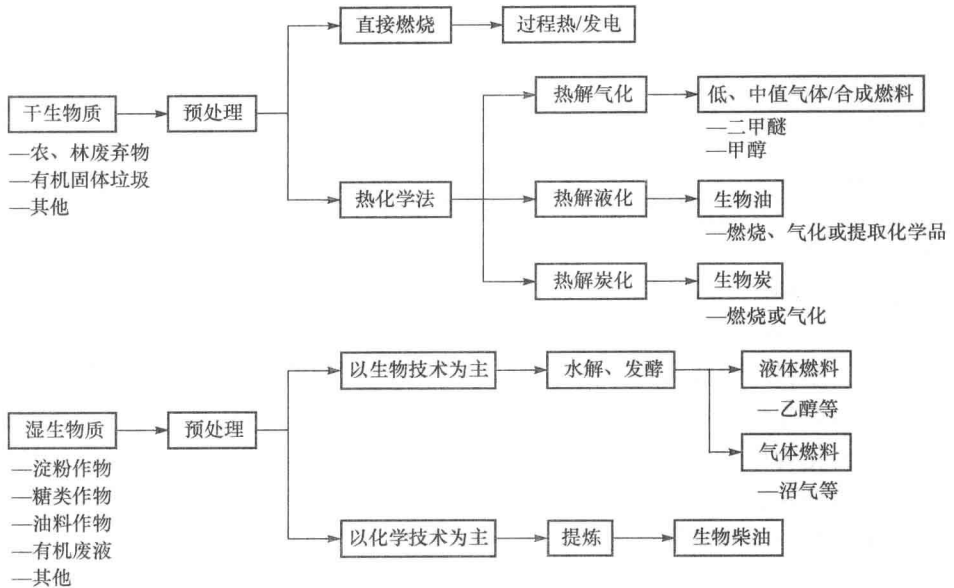


图 1.1 生物质能转化利用方式

1. 直接燃烧技术

生物质直接燃烧技术是传统的能源转化形式,是人类对能源的最早利用方式。生物质燃烧所产生的能源可应用于炊事、室内取暖、工业过程、区域供热、发电及热电联产等领域。直接燃烧主要包括炉灶燃烧、垃圾焚烧、固体成型燃料燃烧、联合燃烧。炉灶燃烧是传统的用能方式,因其效率低(5%~10%)而逐渐被淘汰;垃圾焚烧是用锅炉在 800~1000℃ 高温下燃烧垃圾可燃组分,将释放的热量用来供热或发电;固体成型燃料燃烧是先将生物质压缩成密度较大的性能接近煤的物质,再将其燃烧发电,因其排放的污染尾气小而发展前景良好;联合燃烧是将生物质掺入燃煤中燃烧发电,此法可减少 SO_2 、 NO_x 等污染气体的排放。其中,固体成型燃料燃烧是新推广的技术,它把生物质固体化成型或将生物质、煤炭及固硫剂混合成型后使用。其优点是充分利用生物质能源替代煤炭,可减少二氧化碳、二氧化硫排放量。生物质固体成型燃料制备工艺见图 1.2。

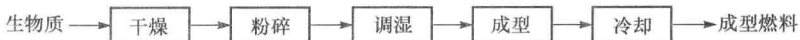


图 1.2 生物质固体成型燃料制备工艺

2. 生物化学转化技术

生物质转化所利用的新技术主要是指生物化学转化技术和热化学转化技术。

生物化学转化技术主要包括厌氧消化制取沼气技术和发酵法制燃料乙醇技术。

厌氧消化制取沼气,是指在隔绝氧气的情况下,通过细菌作用进行生物质分解,以产生富含 CH_4 (55%~65%) 和 CO_2 (30%~40%) 的生物气,即沼气,产生的沼气可直接用于炊事、供暖以及作为燃料供内燃机运行发电。沼气技术在我国大规模发展已有三十多年的历史,至今其技术水平已得到大幅度提高,并得到广泛应用。目前进一步发展沼气发酵技术的“瓶颈”是开发低温、高活性沼气微生物和高效厌氧反应器。

乙醇是一种优质的液体燃料,不含硫及灰分,可以直接代替汽油、柴油等石油燃料,是最易工业化的一种民用燃料或内燃机燃料,也是最具发展潜力的一种石油替代燃料。燃料乙醇技术的转化对象可以是含有糖、淀粉和纤维素的生物质,其生产过程一般是先将生物质进行粉碎、磨切或爆破等预处理,通过催化酶作用将淀粉和纤维素转化为糖,再用发酵剂将糖转化为乙醇(10%~15%),将得到浓度较稀的乙醇产品蒸馏除去水分和其他一些杂质,最后通过浓缩蒸馏可得到 95% 的乙醇液体。发酵法生产乙醇流程见图 1.3。利用生物化学方法将生物质转化为乙醇的主要目的是制取液体燃料,它的主要优点是可以使生物质变为清洁燃料,拓宽用途,提高效率;缺点是转换速度太慢,投资较大,成本相对较高。

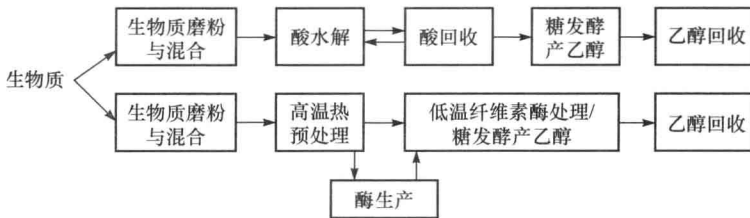


图 1.3 发酵法生产乙醇流程图

3. 热化学转化技术

热化学转化技术路线较多,是指在加热条件下,用热化学手段将生物质转换成气体、液体等燃料物质的技术,目前研究的热点及比较成熟的技术主要为热解气化制取燃料气技术和热解液化制取生物油(bio oil)技术。

生物质气化是在高温条件下,以氧气(空气、富氧或纯氧)、二氧化碳、水蒸气或氢气等作为气化剂,使有机物转化成可燃气体(主要为 CO 、 H_2 和 CH_4 等)的过程。产生的气体可直接作为燃料,用于发动机、锅炉、民用炉灶等场合,或作为合成气进行间接液化以生产甲醇、二甲醚等液体燃料或化工产品。

生物质热解是指生物质在完全没有氧或缺氧条件下的热降解,最终生成焦油(生物油)、焦炭和不凝气体的过程。生物质热解技术的一般工艺流程由物料的干

干燥、粉碎、热解、产物炭和灰的分离、可凝气的冷却和生物油的收集等几个部分组成,生物质快速热解工艺流程见图 1.4。

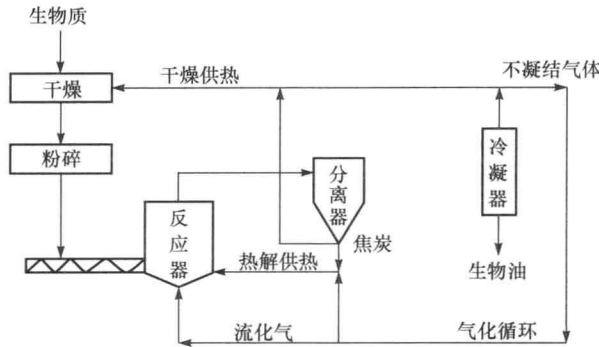


图 1.4 生物质快速热解工艺流程图

生物质通过热解可转化为三种能源产品,即生物油、炭和可燃气。控制热解反应条件(如温度、压力和停留时间等),可以改变三种产物的比例。根据温度、加热速率、固体停留时间及固体粉碎程度等条件可以将热解分为慢速热解、快速热解和闪速热解。低温慢速热解(300~500℃)产物以焦炭为主;中温快速热解(450~600℃)产物以生物油为主;高温闪速热解(700~1100℃)产物以可燃气为主。典型的生物质热解技术、条件和主要产品见表 1.1,其中,中温快速热解技术产生的生物油具有易存储、易运输的优势,而且生物油还可以通过进一步的精炼、分离,制成燃料油和化工原料,应用广泛,可以在一定程度上取代传统的液体燃料,因而有关该技术的研究近年来成为国内外广泛关注的焦点。

表 1.1 典型生物质热解技术与主要产品

技术	停留时间	加热速率	热解温度/℃	主要产品得率/%		
				液体	固体	气体
慢速热解	几小时至几天	非常低	300~500	30	35	35
快速热解	0.1~2s	中等	450~600	75	12	13
闪速热解	<1s	高	700~1100	5	10	85

4. 化学法制取化工品技术

由生物质原料单纯生产生物柴油、燃料乙醇和生物质燃气比煤、石油、天然气等价格高,短期内尚无法被市场接受。但依靠科技进步,可将生物质资源进行面向精细化工产品的转化,并深度利用、综合开发,使之增值,从经济角度反哺生物油、

燃料乙醇和生物质燃气等能源产品的开发。运用精细化工技术平台开发生物质资源,业已成为生物质资源综合利用领域的研发热点。美国已提出至 2020 年,50% 的有机化学品和材料将产自生物质原料。

以生物质资源为原料制取的精细化学品种类繁多,目前,生物质可转化的精细化工产品可达 100 多种,主要有糖基生物质精细化学品、淀粉基精细化学品、纤维素/半纤维素基精细化学品、木质素基精细化学品、油脂基精细化学品、甲壳素衍生物、生物塑料及生物燃料等,如图 1.5 所示,且随着技术的不断发展,生物质可转化的精细化工产品将会越来越多。

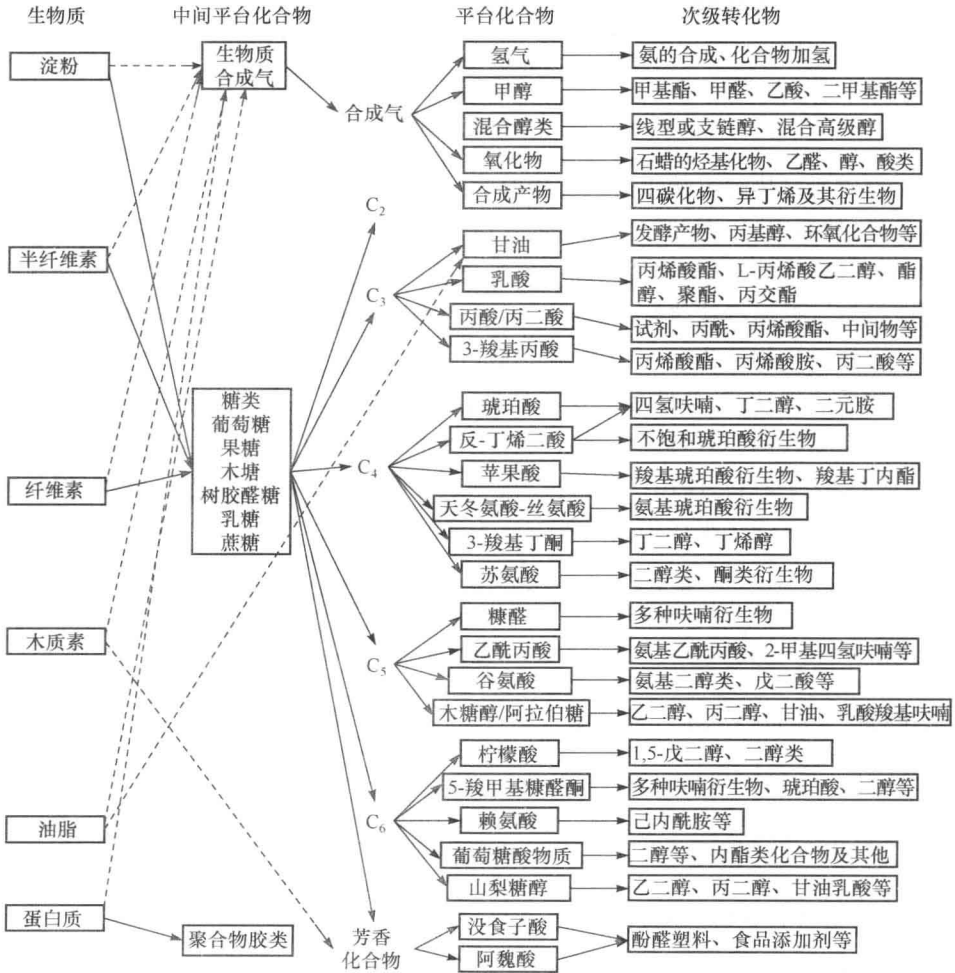


图 1.5 生物质资源向化工品转化开发方案

1.3 生物质热解技术

生物质热解技术又称生物质快速热解制取生物油技术,可定义为:在常压、缺氧状态下,以高的加热速率($10^3 \sim 10^4$ °C/s)将生物质加热到中温(450~600°C),热解析出的挥发分在反应器内停留极短的时间(<2s),即被快速冷却而获得液体产物的过程。

1.3.1 生物质热解产物及特点

生物质快速热解的一般工艺流程包括物料的干燥、粉碎、热解、气固分离以及热解挥发成分的冷凝收集。热解的主要产品是液体生物油,为棕黑色黏性液体,有较强的酸性,组成复杂,以碳、氢、氧元素为主,成分多达几百种。从组成上看,生物油是由水、含氧有机化合物等组成的一种不稳定混合物,包括有机酸、醇、醛、酯、芳烃、酚类等。实际上,生物油的组成与生物质原料、热解技术条件、出炭系统、冷却系统和储存条件等因素有关。副产物有气体和固体焦炭,气体产物主要由 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 及 $C_2 \sim C_4$ 烃组成,可作为燃料气;固体焦炭则可作为固体燃料使用或加工成活性炭,用于化工和冶炼。

与其他技术相比,生物质热解技术具有明显的优势,有功耗少、转化率高、转化强度高、工业化较易等优点;此外,生物质热解产生的生物油不仅易于储存和运输,而且热值约为传统燃料油的 1/2 以上,如表 1.2 所示,还可作为合成化学品的原料;同时,产生的少量气、固体产物可以在生产中回收利用。生物质热解技术的诸多优点使它作为一项资源高效利用的新技术迅速受到重视,成为国内外众多学者研究的热点。

表 1.2 生物质热解油的物理化学特性

特 征	数 值	特 征	数 值
元素分析(干基)		水分含量	25%
C	56.4%	pH	2.5
H	6.2%	相对密度	1.20
N	0.2%	高热值(无水)	22.5MJ/kg
S	<0.01%	高热值(含水)	17.0MJ/kg
灰分	0.1%	黏度(40°C)	30~200cP*
O(减量法)	37.1%	闪点	-23°C

* 1cP= 10^{-3} Pa·s。

1.3.2 生物质热解的影响因素

生物质快速热解是一个极其复杂的过程,影响生物油产率和理化性质的因素很多,主要包括反应温度、升温速率、滞留时间及生物质物理化学特性等。

1) 反应温度的影响

在生物质快速热解的多个影响参数中,反应温度起着主导作用,反应温度同时影响着生物油的产率和化学组成。对于大多数的生物质物料而言,温度在 450~550℃时,生物油的产量最大,当温度继续升高后,生物油的产率反而下降,而不凝气体的产率随温度的升高不断增加。快速热解温度在 450~600℃,主要用来增加生物油的产量,其生物油产率可达 80%(质量分数);同样快速热解,若温度高于 700℃,在非常高的反应速率和极短的气相滞留时间下,主要用于生产气体产物。

2) 升温速率的影响

升温速率对生物质的热解有正反两方面的影响:升温速率增加,物料达到热解所需温度的响应时间缩短,有利于热解,但同时颗粒内外温差变大,由于传热滞后效应可能会影响内部热解的进行。Paul 和 Nasir 在研究升温速率对生物质热解产物产量和组成的影响时指出,低的升温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炭化,导致焦炭产率增加,而不利于焦油的产生。因此,以生产液体生物油为目的的快速裂解都采用较高的升温速率($10^3 \sim 10^4$ °C/s)。

3) 滞留时间的影响

生物质热解反应过程中的滞留时间包括固相滞留时间和气相滞留时间。在给定颗粒粒径和反应温度条件下,为使生物质热解转化得更彻底,应该尽量缩短固相滞留时间。气相滞留时间是指生物质热解气相挥发分产物在热解反应器中的停留时间,气相滞留时间一般不影响生物质的一次裂解反应进程,但气相滞留时间延长,会发生挥发分的二次裂解,从而导致液态生物油产量减少,而气体产物增加。因此,气相滞留时间是获得生物油最大产率的一个关键参数,最佳生物油产率的气相滞留时间一般为 0.5~2s。

4) 生物质物理化学特性的影响

生物质种类、含水量、元素组成、形状及粒径分布、化学组成及各组分含量等特性对生物质热解行为及产物分布有着重要影响。

生物质原料的不同,其元素组成,尤其是单组分纤维素、半纤维素和木质素含量会有较大差异,从而导致生物质热解产物的含量及分布也不同。根据对生物质工业成分的分析(图 1.6),挥发分含量越高,焦炭越少,生成生物油的可能性就越大。这说明利用生物质制取生物油时,需要选择纤维素和挥发分含量高的生物质作为原料。