

生物质热裂解生物油性质的研究进展

黄彩霞^{1, 2}, 刘荣厚¹, 蔡均猛¹, 邓春健¹

(1.上海交通大学农业与生物学院生物质能工程研究中心, 上海 201101; 2.华南热带农业大学环植系, 海南儋州 571737)

摘要: 生物质热裂解生物油是生物质在隔绝空气的条件下, 快速加热裂解, 裂解蒸汽经快速冷却制得的棕褐色液体产物。生物油的物理化学性质显示了其在商业上的应用潜力, 已引起了国内外的广泛关注。为此, 从组成成分、含水量、含氧量、固体颗粒、灰分、酸性、腐蚀性和粘度等方面详细叙述了生物油的物理化学性质, 提出了应用生物油的发展方向和推广应用生物油必须解决的问题。

引言

随着经济的不断增长, 人们对能源的需求越来越大。据统计, 按照2003年的开采量计算, 地球上蕴藏的煤、石油、天然气等化石能源将分别在192年、41年和67年内耗竭, 而且化石燃料的长期使用, 对环境造成严重的负面影响, 引起了温室效应和环境污染等问题。因此, 开发可替代化石燃料的环境友好型可再生能源已成为当今世界研究的热点。生物质能作为众多可再生能源中的一种, 在利用中具有SO₂和NO_x产出少及CO₂零排放的优点。

据统计, 世界每年生物质产量约1460亿t, 占世界能源总能耗的14%, 其中发达国家占3%, 发展中国家占43%, 是当今世界第4大能源。无论从环境还是从资源方面考虑, 研究生物质能源转化与利用都是一项迫在眉睫的重大课题。

生物质热裂解被认为是生物质能源转化技术中一项最具有广阔发展前景的前沿技术, 是指生物质在完全没有氧或缺氧条件下, 最终生成液体产物、木炭和可燃气体的过程。3种产物的产量和比例取决于生物质热裂解工艺条件及反应参数(温度、加热速率、气相停留时间和流化风速)。生物质快速热裂解技术是高效率的生物质热裂解油转化技术, 是在隔绝空气或少量空气、常压、中温(500 ° ~ 650 °C)、高加热速率(104~105 °C/s)和极短气体停留时间(小于2s)的条件下, 将生物质直接热裂解, 产物经快速冷却, 可使中间液体产物分子在进一步断裂生成气体之前冷凝, 从而得到高产量的生物质液体油, 其产率可达(60~95) wt%。生物质热裂解产生的液体油是一种深褐色的能够自由流动的黏性化合物, 通常被称为生物油, 也称为热裂解油、热裂解液体、生物原油或生物质热解油等。生物油的热值一般比重油低, 为18~25 MJ/kg。生物油易存储、易运输和能量密度高, 不存在产品的就地消费问题, 因而得到了国内外的广泛关注。

目前, 已开发出的制取生物油的热裂解装置种类很多, 通过不同条件下的裂解反应都能生产出不同产率的生物油, 这些生物油与碳氢燃料的物理化学性质差别很大, 阻碍了其作为碳氢燃料的广泛使用。近年来, 许多国内外学者都热衷于生物油物理化学性质方面的研究, 本文对生物油组成成分、含水量、含氧量、固体颗粒与灰分、酸性与腐蚀性、粘度等方面进行了详细阐述, 提出了应用生物油的发展方向和推广应用生物油必须解决的问题, 以促进该技术的商业化进程。

1 生物油物理化学性质

生物油是通过快速加热的方式使生物质在短时间的裂解反应生成低分子有机物蒸汽, 然后将其快速冷却制得。由于生物质主要组成成分纤维素、半纤维素和木质素等高分子聚合物的热解速度互不相同, 热解机理各异, 而且热解过程并未达到热力学平衡。因此, 不同生物质原料和不同热裂解工艺条件下所产生的生物油的物理化学性质不同, 但是物理化学性质普遍存在着高含水量和含氧量, 低热值, 高点火温度, 高粘度, 强腐蚀性, 与化石燃料不混溶性, 高残碳含量, 相分离等共性。

1.1 组成成分

生物油是一种极其复杂的有机混合物。迄今为止, 人们已分析鉴别出的酚类、酮类、醛类、酯类、萜类、呋喃和芳香族化合物及其衍生物等就有200多种, 采用一般的化学方法无法弄清生物油的组成成分。目前国内采用多种技术结合的方法对生物油进行分析, 如色质联机分析(GC-MS)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、傅立叶变换核磁共振(F T-NMR)、质子核磁共振(¹H-NMR)等。刘荣厚等利用GC-MS对松木木屑在3种裂解温度下制取的生物油进行了定量分析, 发现生物油中的化合物几乎都是含氧的不饱和烃类衍生物。

这类衍生物包括含甲基、乙基、甲氧基、羟基等官能团的酮类、苯酚类、醛类、醇类化合物以及少量的酸类、脂肪类和非极性芳香族化合物。热裂解温度对生物油的主要化合物成分相对含量有一定的影响, 但影响不明显。张素萍等应用萃取及柱层析的分离方法将生物油分离成烷烃、芳烃、极性组分和难挥发性组分, 并应用GC-MS、NMR对生物油的水相和油相组分分别进行了分析。其中, 水相中乙酸、羟基丙酮含量较高, 油相的挥发分中脂肪烃, 芳香烃含量较少, 极性组分较高; 而油相的难挥发分中烷氧基碳含量较高, 脂化度远大于芳香度。

BridgemanTG等对粒径 $<90\mu\text{m}$, $90\sim 600\mu\text{m}$ 的柳枝稷、草芦生物质裂解制取的生物油进行了GC-MS分析, 从色谱图可以看出对于来源于同种生物质的两种生物油, 不同粒径下的挥发性化合物的组成相似; 进一步观察草芦生物油峰顶发现许多化合物在数量上不同, 已鉴别出的大部分化合物来自纤维素和木质素的热裂解; 粒径小的生物质产生的生物油有更高的无机物含量, 并且粒径小减少了来自纤维素分解的左旋葡聚糖的生成, 但是生物油中的杂质颗粒增多。

1.2含水量

生物油中含有大量的水分, 一般在15%~30%之间。这些水分来自生物质原料本身具有的水分和原料中氢和氧裂解反应生成的水, 对低分子量的醇、醛、酮和酸具有助溶效应, 也能够与木质素裂解而来的低聚物混溶, 因此不同的生物质原料和工艺条件生成的生物油含水量不同。水分的存在对生物油的物理化学性质有着正面和负面的影响。含水量的增加, 一方面导致生物油的pH值增大, 生物油的腐蚀性减弱。同时, 增强了生物油的流动性, 降低了生物油的粘度, 使其有利于在发动机内喷射燃烧, 得到均匀温度, 降低NOX的排放; 另一方面降低了热值和火焰温度, 延迟了燃烧, 降低了燃速。此外, 含水量还影响着生物油的颜色, 导致生物油发生相分离。

García-Pérez等用卡尔费休方法(ASTM D-1744)测量新鲜SWBR(软木木屑)生物油含水量为14.6wt%, 比新鲜HWR(硬木木屑)生物油含水量13.0wt%高。两种生物油含水量在80℃下随贮存时间的变化趋势相似, 说明两种生物油中的成分发生反应消耗和生成水的速率一致, 贮存前段时间可能发生聚合、水合等作用使生物油的含水量逐渐减少, 随后生物油的含水量逐渐增加, 这可能是由于发生了酯化、缩醛化、缩聚等作用缘故。

1.3含氧量

生物油中的氧主要来自于生物质原料中的纤维素、半纤维素、木质素的热裂解产生的酚类和类似的聚酚类化合物的各种含氧官能团, 包含在生物油的300多种化合物中, 一般含量较高, 大约35%~40%。RadovanovicM等在450℃, 500℃和600℃温度条件下快速热裂解松木木屑, 生物油产率分别55%, 65%和60%, 氧元素的质量分数分别为53.6%, 51.3%和49.1%。生物油的高含氧量不仅使其不能与烃类为主的燃料油混溶, 热值约为燃料油的50%, 而且导致生物油的热稳定性极差, 给生物油作为高品位能源的应用带来了问题, 必须经过进一步改性将氧去除。

1.4固体颗粒与灰分

由于热裂解工艺中的分离器的效率不彻底性, 如旋风器只能除去粒径大于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒, 生物油中难免存在着一些微小的固体颗粒和灰分。这些杂质来自组成固体原料颗粒的无机物, 包括未燃尽的碳元素、金属元素及少量的作为热载体的砂子。灰分的含量很低, 一般占生物油的0.1%左右, 主要含引起高温腐蚀的碱金属钠、钾和易沉积的碱土金属钙、镁等元素。这些元素部分以氧化物的形式存在, 在使用中不存在灰分的排放问题, 但是生物油燃烧后, 部分碱金属会以蒸汽的形式存在烟气中, 这些蒸汽会加速热交换器表面污垢的形成, 对燃气轮机的叶片、阀门引起高温腐蚀。Bo-SungKang等对松木木屑粒径小于1mm, 给料2kg/h, 热裂解温度502℃, 停留时间0.86h条件下制取的生物油进行元素分析: 金属钠的含量为 8×10^{-6} , 钙、镁、钾的含量均小于 1×10^{-6} 。草本类生物质往往比木本类生物质制取的生物油灰分含量要高。KaiSipilä等快速热裂解稻草、松木和硬质木材, 3种生物油的灰分质量分数分别为0.14%, 0.07%和0.09%。

1.5酸性与腐蚀性

生物油大约含有8~10wt%的易挥发性有机酸; 特别是甲酸、乙酸的存在, 使得生物油在常温下呈酸性, pH值为2~3, 具有很强的腐蚀性, 甚至在低温下对铝、普通的钢铁和镍材料都有腐蚀性, 而且随着含水量增加和温度升高, 腐蚀性也增强。钴、铜、耐酸不锈钢和聚烯烃结构材料耐生物油的腐蚀性, 因此可以用这些材料的容器盛放生物油。HansDarmstadt等在温度530℃和40kPa压力下真空裂解由体积分数31%水泡杉、55%白云杉和14%黑云杉组成的生物质, 生物油产率为26wt%, pH值为3, 同时分别将铝片(30mm×10mm×0.6mm)、铜片(30mm×10mm×1.2mm)和不锈钢片SS316(30mm×10mm×1.0mm)置于生物油和生物油相分离后的上、下层组分中, 在80℃恒温下静置168h, 通过3种金属片的质量变化分析了该生物油的腐蚀性。研究发现, 置于生物油中的铝片质量减少了5%, 铜片质量减少0.06%, SS316的质量变化不大, 大约减少了0.01%, 可见生物油对铝腐蚀性大, 对SS316的腐蚀轻微; 置于生物油下层的

金属质量损失几乎是上层的5倍，说明生物油的酸性成分集中在发生相分离后的生物油下层。

1.6粘度

粘度是指阻止流体流动的一种性质，它影响着燃料利用的喷射、雾化和泵抽提效率。一般来说，生物油的高含氧量使其具有高粘度特性。生物油粘度范围波动大，温度升高，粘度下降，而且生物油长时间暴露在空气中，对其粘度有着显著的影响，使其明显偏离牛顿流体行为。因此，应将生物油存放在温度较低的惰性气氛中或添加极性溶剂使其保持稳定。BoucherME等研究发现，当温度从25℃升高到90℃时，H50生物油动力粘度从128mPa·s下降到5.3mPa·s，还无法达到燃料雾化所需的粘度要求3~4mPa·s，添加10%的甲醇后，H50生物油在90℃下的粘度为3.7mPa·s，能够满足雾化所需的粘度要求。DieboldJP等往生物油中添加不同质量分数的溶剂（10%甲醇、10%乙醇、10%丙酮、10%乙酸乙酯、5%甲基异丙酮和5%甲醇、5%丙酮和5%甲醇），研究了溶剂对生物油粘度的影响。结果发现添加这几种溶剂后，生物油的粘度在40℃时降至初始的1/2，而且还可以显著地降低生物油粘度随时间增大的速度。其中，甲醇是最好的添加剂，生物油添加10%甲醇后即使在90℃下暴露96h，粘度依然能够满足ASTM4#柴油的要求，而不加甲醇的生物油放置2.6h后粘度就超标了。

2结语

生物质热裂解液化技术是近年来兴起的一个高科技产业技术。生物油无论在解决能源还是在保护环境问题上都具有自己独特的优势。此外，生物油成分复杂，已鉴定出来的化合物达200多种，具有提取多种化工产品的潜力，从而得到世界各国的高度重视。目前精制后的生物油可以制成车用油，而且已成功应用于锅炉燃料，但是由于技术和成本的因素，还无法替代化石燃料。要想充分广泛的利用生物油必须解决的主要问题有：一是寻找最优工艺条件，从更基本的层次上控制生物质组成成分纤维素、半纤维素、木质素的裂解，深入掌握生物质热裂解液化原理；二是开发适宜热裂解的反应器，扩大工厂化；三是借鉴欧美国家，对生物油特性的分析测试、贮存和运输工具制定相应的标准；四是针对某些生物油的毒性，对生物油在使用过程中可能出现的问题进行环境评估；五是寻找一条适合生物油性质改良的精制技术，使其在能源、化工产品提取等方面得到充分利用。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/104069.html>