秸秆热解液化制备生物油技术

杨湄，刘昌盛，黄凤洪，王江薇

(中国农业科学院油料作物研究所，湖北武汉430062)

摘要：介绍了秸秆快速热解液化技术及其动力学研究现状、生物油的性质与精制，提出了秸秆快速热解液化技术存在主要问题及未来研究目标和建议。

石油短缺和能源结构不合理是我国的基本国情，经济的快速增长也决定我国能源消费将不断增长。面对能源紧缺特别是液体燃料的严重短缺和巨大消耗、石化能源消耗带来环境污染的多重压力，提高我国能源安全水平、缓解生态环境污染迫在眉睫。解决能源安全和环境污染问题，一方面要节约能源，减少能源消耗，但最根本的是寻求和开发来源充足、供应安全、环境友好的替代能源。

生物质能是以生物质为载体的能量，是一种可再生、资源丰富且相对较利于环保的能源。农作物秸秆主要包括粮食作物、油料作物、棉花、麻类和糖料作物等5大类，是生物质资源最重要的来源之一。据统计，我国各种农作物秸秆年产量约6亿吨，占世界作物秸秆总产量的20%～30%。

近几年，随着我国农村经济发展和农民收入增加，农村居民用能结构正在发生着明显的变化，煤、油、气、电等商品能源得到越来越普遍的应用。秸秆的大量剩余，导致了一系列的环境和社会问题，每到夏秋两季，“村村点火，处处冒烟”的现象十分普遍。据调查，目前我国秸秆利用率约为33%，其中经过技术处理后利用的仅约占2.6%。秸秆就地焚烧不仅造成大量资源和能源浪费，环境污染也不容忽视。因此，开展秸秆的能源高效转化利用技术研究和能源产品开发成为亟待解决的农业、能源和环境问题，对保障国家能源安全、国民经济可持续发展和保护环境具有重要意义。

生物质液化主要包括生物化学法制备燃料乙醇和热化学法制备生物油，前者一般指采用水解、发酵等手段将秸秆等生物质转化成燃料乙醇，后者则是通过快速热解液化、加压催化液化等进行转化。

生物质液化生物油能替代石油的前景早已引起世界各国的普遍重视，许多国家纷纷将其列为国家能源可持续发展战略的重要组成部分和21世纪能源发展战略的基本选择之一。

1热化学法制备生物油技术

1.1快速热解液化

秸秆、林业废弃物等生物质快速热解液化技术是采用常压、超高加热速率(10^3K/s～10^4 K/s)、超短产物停留时间(0.5～1s)及适中的裂解温度(500°C左右)，使生物质中的有机高聚物分子在隔绝空气的条件下迅速断裂为短链分子，生成含有大量可冷凝有机分子的蒸汽，蒸汽被迅速冷凝，同时获得液体燃料、少量不可凝气体和焦炭。液体燃料被称为生物油(bio-oil)，为棕黑色黏性液体，基本不含硫、氮和金属成分，是一种绿色燃料。快速热解液化生产过程在常压和中温下进行，工艺简单，成本低，装置容易小型化，产品便于运输、储存。自1980年以来，秸秆、林业废弃物等生物质快速热解液化技术取得了很大进展，成为最具有开发潜力的液化技术之一。姚建中等研究了玉米秸秆粉料快速热解制备生物油的工艺条件，在480°C左右的温度下，其液体产品得率为45%。

王树荣等开展了生物质闪速热裂解制取生物油技术的研究，比较了木屑和秸秆制备生物油的效果，秸秆制取生物油的产率低于木屑，可能的原因是秸秆中灰分及其金属盐参与了催化反应，更有利于小分子气体的生成。王树荣等在流化床反应器上开展了稻秆和木屑热裂解制取生物油的试验研究，研究结果表明，

快速升温能有效缩短颗粒在低温阶段的停留时间而抑制炭的生成，有助于提高生物油的产率，低灰分含量的木屑比稻秆更适合于热裂解制取生物油。陈洪章等提出了以秸秆“组分分离、分级定向转化”为核心，将生物转化和热转化有机结合，多级转化生产燃料酒精与生物油的构想。其研究结果表明，秸秆经过汽爆处理后，利用纤维素酶发酵制备乙醇，发酵剩余物再经快速热解液化制备生物油，不但热解温度较原秸秆单纯热解液化明显降低，而且所得生物油品质有明显改观。廖艳芬等研制了以流化床反应器为主体的可连续运行的秸秆、木屑热裂解制取液体燃料系统，成功地制取了产率高达60%的生物油。余春江等对稻秆在热解过程中钾元素的析出过程进行了研究，通过计算得到了钾元素随

热解过程析出的定量描述，认为采用的碱金属析出模型大体上反映了热解中相关元素转化、反应的主要过程。姚福生等、修双宁等采用等离子体加热手段研究了玉米秸秆、棉秆、小麦秸秆的热解液化。

Ates等研究了热解温度、秸秆粒径、升温速率和氮气流速对芝麻秸秆快速热解液化产率及组分的影响。在温度为550°C、升温速率500°C/min、氮气流速200cm^3/min的条件下，芝麻秸秆制备生物油最大液体产率37.2%。Putun等采用固定床技术研究了热解温度、秸秆粒径和氮气流速对棉秆热解的影响，认为粒径和氮气流速对热解无显著影响，而温度影响极大。终温为550°C，粒径为0.85～1.85 mm的条件下，最大液体产率为24.77%。Putun等对水稻秸秆快速热解液化技术进行了研究，生物油最大产率为30.23%。

1.2加压液化和催化液化

加压液化是在较高压力下的热转化过程，温度一般低于快速热解液化。近年来有采用H_2加压，使用溶剂(如四氢萘、醇、酮等)及催化剂(如Co-Mo、Ni-Mo系加氢催化剂)等手段，使液体产率大幅度提高。

于树峰等对花生壳、谷杆、棉杆、甘蔗渣、苎麻杆五种生物质在250mL高压反应釜中进行了液化研究，考察了温度

$_2CO_3$
添加量为1/30(催化剂/原料)的条件下，上述原料液化油产率为21%～28%。宋春财等研究了玉米、大豆和高粱秸秆在水中的加压液化反应，在升温速率4K/min、压力20MPa、溶剂流量1mL/min的条件下，液体收率58.6%。在整个液化过程中始终存在着裂解与缩聚反应的竞争，在前期以裂解为主，后期以缩合为主，而发生这一转折的时间在很大程度上受反应条件的综合影响。王华等对植物秸秆纤维在浓硫酸/苯酚为催化剂、乙二醇为反应介质的液化反应进行了研究。结果表明，植物秸秆在浓硫酸/苯酚(浓硫酸占所加物质总量的质量分数为6%)混合催化体系中，当温度为160°C、时间为70min时的液化效果最好。

加压液化制取生物油的产率和高位热值均高于快速热解液化生物油，与快速热解液化相比，加压液化尚处于实验室阶段。

1.3热解动力学

由于秸秆、农林废弃物等生物质原料组成十分复杂，不同生物质的组成差异也很大，使液化产物极为复杂，同时生物质热解过程涉及许多物理与化学过程。因此，自第一台生物质快速热解液化设备出现以来，热解液化技术得到了一定的发展，但对其液化机理和数学模型的研究还远远不够，生物质快速热解液化理论和产物分析成为研究的热点和难点。

易维明等研究了闪速加热条件下玉米秸秆粉末的热解挥发特性，设计了等离子体加热高温层流炉作为实验设备和一套1：1比例的透明有机玻璃冷态模拟装置。采用灰分示踪法测定了玉米秸秆粉末在800、850、900、950K时的热解失重曲线，并得到了快速加热条件下玉米秸秆粉末的热解动力学方程和参数。赖燕华等对秸秆类生物质的热解行为进行了热重(TG)分析和差分热重(DTG)分析研究。通过对TG、DTG曲线的分析，研究了加热速率、温度、加热时间对热解过程的影响，建立了玉米秸秆和小麦秸秆热解反应动力学方程。何芳等采用热重-差示扫描(TG-DSC)同步热分析仪、差热分析仪对小麦秸秆、棉秆、玉米秸秆等进行了热解试验研究。提出了平行一阶反应动力学模型并计算出模型中各参数，平行一阶反应模型的准确程度比现有一阶反应模型有很大的提高。宋春财等利用热重分析研究了不同升温速率下玉米秸秆和稻秆的热失重行为，采用四种利用热分析获取动力学参数的方法，计算并比较了秸秆热分解反应活化能E、反应级数n及频率因子A。发现利用Coats.Redfem法，玉米秸秆和稻秆在热解主要阶段(失重约5%～80%时)可由一段一级反应过程描述；Doyle法和DAEM模型可得到秸秆热解过程中的活化能随失重率的变化曲线，其结果较为接近。

赵明等在氮气中以低加热速率(10、15、20、30°C/min)用热重分析仪对稻草进行了动力学研究，建立的一级平行反应模型可用于热解装置的设计和工艺参数的优化。MarioLanzetta等对小麦和玉米秸秆的热解动力学进行了研究，确立了在升温速率为25～70K/s、反应温度为400～648°C条件下，小麦和玉米秸秆时间-失重曲线，该曲线可被很好的解释为二阶反应模型。

宋春财等利用热重分析法考察了大豆、高粱、玉米、水稻等农作物秸秆及其主要成分半纤维素、纤维素和木质素等以碳酸钠为催化剂时的热解液化行为。结果表明半纤维素、纤维素和木质素3种组分的热解特性差异很大。热解温度为600°C时，纤维素的热解转化率最高，半纤维素次之，木质素最低；催化剂使秸秆及半纤维素的主要热解区向低温区间移动并使半纤维素转化率略有提高，使纤维素转化率略有下降，对木质素的影响最为显著。动力学研究结果表明秸秆、半纤维素和纤维素的热解在主要热解区间都可以用单段一级反应过程描述，而木质素为两段连续一级反应过程。

2生物油的性质与测定

未经品质升级处理的生物质液化燃油一般称为生物原油(Bio-erude-oil或Rawbio-oil)，常温下呈棕黑色，具有良好的流动性，热值一般在20～22MJ/kg，约为标准轻油热值的一半。生物油组成中99.7%是碳、氢、氧，含有数百种化合物，基本不含硫及灰分等对环境有污染的物质，氮含量低于重油，大约为0.01%～0.3%，其闪点为60～100°C，比重为1.15～1.25，pH为2.8～3.8(平均约3.2)，有较强的酸性。

王树荣等对生物油理化性质研究结果表明，生物油氧含量在35%～40%，并含有较大比例的水；生物油的粘度和pH值随原料的不同而不同，以秸杆为原料得到的生物油动力粘度最小，在5～10mPa · s之间，pH值最高(3.5～4.0)。采用GC-MS分析技术发现生物油的主要组分是多种带有含氧官能团的苯酚类、醛类、酮类等芳香族环状化合物。张素萍等采用萃取及柱层析的分离方法将木屑快速裂解油分离成4种组分：烷烃、芳烃、极性组分和难挥发性组分，并采用GC、GC-MS等技术对水相、油相中分离组分进行分析和鉴定，发现水相中乙酸、羟基丙酮含量较高，是有价值的化工产品；油相的挥发组分中极性组分含量较高，脂肪烃、芳香烃含量较少；难挥发组分中烷氧基碳含量较高，脂化度远大于芳香度。

Ates等采用吸附色谱技术对芝麻秸杆生物油进行分馏，采用GC技术对n-戊烷馏分进行分析。GC分析结果表明，烯烃、烷烃、支链烃类是戊烷相中的主要成分，且H/C的比率为2.12，几乎与汽油的一致。Putun等对棉秆热解产物生物油进行了FT-IR、1H-NMR分析。结果表明，随着热解温度升高，生物油含羟基、羰基功能团物质减少。

Karaosmanoglu等研究表明，油菜秸秆裂解油是一种富含碳且含氧的碳水化合物，含极少量的灰分、硫、氮，其热值为27.15MJ/kg，组分的经验式可表示为CH1.39O0.46N0.02。

3生物油的精制

生物油存在氧含量高(30%以上)、挥发性差，大多不稳定且易腐蚀，在空气中易构成沉积等缺点，限制了其作为燃料的使用。可通过脱氧和裂解进行生物油精制以降低氧含量，使其有足够的挥发性，且在低温或高温储存时不挥发。

生物油精制方法的研究多集中在催化加氢和催化裂化，国外已有大量关于生物油精制的文献报道。催化加氢是指在高压(10～20MPa)和有氢气及供氢溶剂存在下进行加氢处理。催化加氢的液体收率较高，需要高压和氢气，费用和对设备要求均较高，操作中常发生反应器堵塞和催化剂严重失活等问题；催化裂解精制可在常压下进行，不需要还原性气体，被认为是经济的替代方法。郭晓亚等研究了在HZSM-5催化剂存在的条件下，精制木屑生物油的产率受温度、质量空速、溶剂诸因素的影响程度。在质量空速3.7h^{-1}、温度380°C时，获得了44.68%的精制生物油产率，产物分析表明，精制油中含氧量大大降低。郭晓亚等研究表明生物油催化裂解精制中所使用催化剂HZSM-5失活从内部开始，沉积在催化剂表面上的焦炭前身物主要是短链饱和烃类化合物，沸点在200°C以下；催化剂内部的结焦前身物主要为芳香族碳氢化合物，沸程为350～650°C。

4问题与建议

作为一种清洁的可再生能源，利用秸秆等生物质能已成为全世界的共识。联合国环境与发展委员会预测，到2050年，生物质能的利用可望达到世界能源消耗的50%。采用快速热解液化技术制备生物油是当今秸秆能源转化高效利用的重要途径之一，也得到了世界各国的广泛关注和普遍重视，针对目前的研究现状和存在问题，秸秆快速热解液化制备生物油技术未来研究目标建议如下：

(1)秸秆快速热解液化制取生物油产率低于木屑等生物质，应进一步开展经济上可行的秸秆预处理技术研究，主要包括灰分的脱除，以提高生物油产率和品质。

(2)生物油存在pH值低、对设备有腐蚀性的问题，因此，今后应重点加强生物油应用技术和生物油提质技术研究，使生物油满足实际利用的需要。

(3)目前生物质快速热解液化反应器规模普遍偏小，在加强快速热解液化机理和理论研究的基础上，对现有设备和技术进行放大试验研究，进一步降低生产成本，提高技术的适应性，为大规模生产提供配套设备和技术。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/106415.html