

生物质催化热解研究进展

随着人类社会的发展，能源消耗量不断增加。由于化石能源的日益减少，出现能源紧缺。同时由于化石能源带来的环境污染加剧，使地球环境日益恶化，从而可再生能源的开发利用变得越来越重要。生物质作为唯一可转化成液体燃料的可再生能源，其重要性正越来越为人

们所重视。生物质能的利用在CO₂

总量上可实现零增长，消除了产生“温室效应”的根源。生物质通常含有很低的灰分，几乎不含硫，所以利用生物质作燃料时，不用担心硫形成的污染和灰分的处理。

1 生物质能源

生物质是指由光合作用而产生的各种有机体。它主要是由纤维素、半纤维素、木质素等构成。生物能是太阳能以化学能形式贮存在生物中的一种能量形式，一种以生物质为载体的能量，它直接或间接地来源于植物的光合作用，在各种可再生能源中，生物质是独特的，它是贮存的太阳能，更是唯一可再生的碳源，可转化成常规的固态、液态和气态燃料。无论气化还是液化，根据使用温度、加热速率、产物停留时间及固体粉碎程度，可将热解过程划分为慢速热解、快速热解和闪速热解。鉴于常规慢速热解得到的液体收率较低，目前对生物质展开的研究绝大多数集中在近年涌现出来的快速热解和闪速热解液化技术方面。

我国可收集的生物质能源主要来源于四方面：一是农业废弃物及农林产品加工业废弃物，其中包括农林业及其加工业废弃物(如薪材、农作物秸秆及木屑、木片等)，以及农产品加工业排放的高浓度有机废水；二是人畜粪便；三是城镇生活垃圾；另外，动物废弃物资源量也非常丰富，其中主要有猪皮、废弃羊毛等。

2 生物油的性质

生物油不是热力学平衡条件下热解反应的产物，而是生物质经短时间热解反应，然后快速冷却的产物。它是由木质素、纤维素、半纤维素通过热解过程得到的，主要是由一些分子质量相对较大的有机物组成，是非常复杂的混合物，其物理化学性质取决于生物质原料的种类、生物质热解过程和产物分离效率等因素。

2.1 含水量和含氧量

生物油的含水率最大可达到30% - 45%。据报导^[1]

生物油含水率达到35% - 40%就会发生相分离，这是因为当生物油中的化合物组成不利于保持溶液的平衡状态时(比如溶液中缺少像乙醇或酸类这样的中性溶剂)就会发生相分离。油品中的水分来源主要有原料中所携带的表面水和热裂解过程中的脱水反应。水分有利于降低生物油的粘度，增强生物油的流动性，提高生物油的稳定性，但降低了油的热值。

同时，生物油也是高度氧化的混合物。氧的存在是生物油与燃料油性质差别较大的主要原因，含氧量过高使生物油的能量密度比通常所用的燃料油低50%左右，并且不能与烷烃互溶。生物油的酸性很强，加上其有机氧含量高，致使生物油的性质极不稳定。

2.2 pH值

生物油的pH值较低，主要是因为生物质中携带的有机酸如蚁酸、醋酸进入油品造成的，因而收集储存装置最好是抗酸腐蚀的材料，比如不锈钢和聚烯烃类化合物。由于中性的环境有利于多酚成分的聚合，所以酸性环境对于油的稳定是有益的。生物油的pH值主要受其中挥发性酸和水的稀释作用的影响。一般林业生物油酸性比农业生物油强。

2.3 粘度

生物油的粘度可在很大的范围内变化。室温下，最低为10~Pa·s，若是长期存放于含氧或高温的条件下，可以达到10000Pa·s。SIPILAEK等对比了麦秸、松木、硬木三种原料热解油的性质，发现在水含量较高和油中水不溶性成分含量较低时，粘度较低。另外，粘度受醇类的影响，在甲醇含量较低的硬木热解油中加入5%的甲醇，粘度降低了35%。麦秸热解油的甲醇含量最高，为4%。

2.4 热值

25%含水率的生物油具有17MJ/kg的热值，相当于同等质量汽油或柴油热值的40%。阔叶材快速热解生物油无水样热值为22.5MJ/kg玉米秸秆热解液体产物的于基热值的平均值为17.4MJ/kg，硬木热解油热值为18.3MJ/kg。生物油组分中对其热值起主要作用的有两部分：一是水不溶性组分，二是水溶性组分中的酯不溶性组分。

2.5灰分

生物质通常含有较多的灰分，特别是草本植物，其灰含量明显高于木本植物。灰分的存在，促进了生物油的“老化”。另外，这些固体杂质还会对生物油在锅炉、内燃机、燃气轮机等设备中的使用效能、污染物排放造成不利的影响。

2.6稳定性

生物油是通过快速加热的方式使组成生物质的高分子聚合物裂解成低分子有机蒸汽，并采用骤冷的方法将其凝结成液体得到的。因为该过程并未达到热力学平衡，所以生物油的物理化学性质通常不稳定。可以采用干燥原料、除去灰分、用催化剂改变生物质热解蒸汽成分、往生物油中添加溶剂、适度加氢等方法提高生物油稳定性。

2.7生物油的组成

生物油是含氧量极高的复杂有机成分的混合物，这些混合物主要是一些分子量大的有机物，其化合物种类有数百种，几乎包括所有种类的含氧化合物。

廖艳芬等用石英管反应器对纤维素进行快速热裂解试验，用GC—MS联用系统对生物油进行成分分析，其主要成分为一些含甲基、乙基、甲氧基、羟基等官能团的酮类、苯酚类以及醛类、醇类化合物，以及少量酸类化合物，这些化合物都具有高度的极性，而非极性的芳香族和脂肪族化合物含量相当少。

杨昌炎副等利用喷动流化床快速热解实验装置进行了麦秸快速热解的试验研究，结果表明，热解温度为460—520时热解油产率最大。采用色—质谱联用仪分析了热解液成分，主要有醋酸、羟基乙醛、羟基丙酮、左旋葡聚糖、糠醛，油热值为17.0MJ/kg。

杨素文等以玉米秸秆、稻壳等几种生物质为原料，在自行研制的真空热解装置上进行生物质真空热解制取生物油的实验研究，经分析，玉米秸秆生物油中主要化学组分为1,2-丙二醇,2-乙酸酯(35.81%)，呋喃衍生物(8.41%)，苯酚及其衍生物(44.25%)；稻壳生物油中主要化学成分及其相对含量分别为乙酸乙酯(30.00%)，呋喃衍生物(22.80%)，苯酚及其衍生物(24.61%)。

姚福生、王丽红、万益琴等选择玉米秸秆进行热解研究，发现所得的生物油中乙酸含量最多，其他主要成分还有羟基丙酮、苯酚及其衍生物、醇、醛、呋喃衍生物等。

3影响生物质热解过程的因素

3.1温度及升温速率的影响

刘荣厚等以木屑为原料，在自制的小型流化床上，选扞475、500和550三个热裂解温度制取生物油，片在其他因素不变的条件下，研究生物质快速热裂解反应温度对生物油产率的影响，热裂解温度为500时，平均生物油产率最高，为58.74%。热裂解温度对生物油的主要化合物成分相对含量有一定影响，但影响不明显。

FUNDA等引在300 - 800 温度范围内考察了玉米芯催化热解反应，结果发现，在较低温度下，焦炭的产率增加；在中等温度下，最适合生物油的生成；较高温度下，有利于气体产物的生成。

王树荣等在流化床反应器上开展了农林废弃物热裂解制取生物油的试验研究，着重对升温速率的影响进行了详细研究。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。

3.2气相氛围

气相氛围就是反应器中用作流化载体的气体，可以是氮气、水蒸气、氢气、氦气或者甲烷。当温度低于6000 时，气相氛围对液体产率基本没有影响。

ERSA

NP等利用固定

床反应器研究了不同气氛对生

物油产率的影响。在催化剂含量为10%，N₂流量为200cm³

/min时，油的产率达到最高，为32.1%。在蒸汽环境下反应时，随着催化剂所占比率的改变，产品收率没有太大的变化，但是在惰性气体环境下相

比，焦炭的产率是减小的。在蒸汽流率为25cm³

/min，催化剂比率为10%时，油的产率最大为38.6%，较惰性气体环境下，产率增大。

3.3 气相滞留时间

生物质被加热时，固体颗粒因化学键断裂而分解，在初始阶段主要形成产物是挥发分。挥发产物能够在颗粒内部与固体颗粒和炭进一步反应，形成高分子产物。当挥发物离开颗粒后，焦油和其他挥发产物还将发生二次裂解。所以为了获得最大生物油产量，应缩短气相滞留期，使挥发产物迅速离开反应器，减少焦油二次裂解的时间。

3.4 压力

压力的大小影响气相滞留期，从而影响二次裂解，最终影响热裂解产物产量分布。较高的压力下，挥发产物的滞留期增加，二次裂解较大；而在低的压力下，挥发物可以迅速从颗粒表面离开，从而限制了二次裂解的发生，增加了生物油产量。

4 催化裂解

催化裂解是在催化剂作用下将生物质快速热解得到的有机蒸汽进一步裂解成较小的分子，其中的氧元素以H₂O、CO和CO₂的形式除去，与催化加氢所需的高压和供氢溶剂的苛刻反应条件不同，催化裂解可以在常压条件下进行，不需要还原性气体。催化裂解常用的催化剂有分子筛催化剂、金属及金属氧化物等。

4.1 分子筛

ZHANG等使用流化床研究了玉米芯在有无催化剂条件下快速热解对产品产率和液体产品质量的影响。结果发现，在HZSM-5存在条件下，重油组分显著降低，水、焦炭及不凝气产率增加。油分中芳香族碳氢化合物增加，其他化合物减少。液体产物中氧含量降低25%，油分H/C、O/C摩尔比及热值分别为1.511、0.149、34.6MJ/kg，与柴油和重质燃料油相似。

ELENI等副使用六种不同的Al-MCM-41催化剂对木屑和芒草进行催化热解研究。结果发现，与未使用催化剂比较，使用这些催化剂后液体产物减少，气体产物不变或者减少，焦炭增加。生物油有机相中苯酚和碳氢化合物含量增加，但不希望得到的PAH也增加了。在使用这几种多孔催化剂后，酸及重组分含量几乎都降低了。并且，Si/Al比越大，越有利于芳香化合物的生成。

BASAK等采用管式固定床反应器研究了使用催化剂前后玉米秆快速热解情况，并对ZSM-5、HY、USY三种催化剂的催化热解效果进行比较。实验结果表明，使用ZSM-5催化热解生物油产率最高，为27.55%，油中的长链烷烃转化成了轻质碳氢化合物；使用USY可得到最多的芳香族化合物。

4.2 金属及金属氧化物

COURTUEYA等对一系列氧化物负载铂催化剂精制生物油效果进行比较。负载铂催化剂有较强的脱氧活性，其中Pt/Al₂O₃脱氧活性最高。生物油经催化精制后，富含烷基苯、烷基环己烷、烷基取代苯酚。

NOKKOSMAKI等采用ZnO催化剂，研究了生物油蒸汽的催化裂解过程。结果发现，ZnO对不溶于水的组分没有影响，液体产量没有明显的降低，但它分解了不溶于乙醚的组分。同时精制油的粘度下降，在ZnO处理后的精制油的稳定性实验中，在80℃下加热24h，精制油的粘度增加了55%；而没有用ZnO处理的生物油的粘度增加了129%，这表明ZnO催化剂提高了生物油的稳定性。但是ZnO在使用后出现失活现象。

FUNDA等在固定床反应器中使用了不同比率的镍基催化剂裂解杜松，热解温度为550℃，蒸汽流率为1.3cm³/s。生物油的产率从21.7% (没有催化剂) 提高到34.5% (5%催化剂)。在催化剂的含量为10%时，油的产量达到最高值，

为38.6%，油中氧含量减少，H/C比相比原始的给料增大。更进一步，将其与原油相比，所得油的H/C与轻质石油很相似。这个研究表明，在蒸汽存在的条件下催化热解生物质，生产与石油相似的液体产品是可行的。

5结语

生物质催化热解技术是改善生物油品质的有效方法之一，操作简便，只需在常压条件下即可实现，具有很大的发展前景，但与化石燃料相比还存在许多缺陷。热解过程中，产生较多的焦油，对反应的进行很不利，并造成催化剂中毒，所以选择较为合适的催化剂，减少焦油的生成，提高生物油产率很重要。另外，生物油的成分很复杂，很难分析其具体组成，限制生物油的实际应用，所以应尽快找出合适有效的分析方法。(刘小娟，于凤文，罗瑶，黄承洁，计建炳)

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/44594.html>