

## 浅谈生物质热裂解制油

目前，由于煤、石油和天然气等化石能源储量的日益减少，以及它们燃烧后产生CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>等污染物，而生物质燃料却能克服这些缺点，因此，有关如何合理利用生物质燃料的问题已提到日程上来。生物质燃料要成为煤、石油和天然气等矿物燃料的替代品，其关键之处就是将低品位的生物质能转换成高品位的能源。

生物质能，简称生物能，是指从生物质获得的能量，具有分布广、可再生、可存储、储量大和碳平衡等优点。但生物质的能量密度低，存在运输困难和燃烧效率低的问题，需要通过热化学或生物技术将其转化为固体、燃料或气体等燃料形式加以利用。固体燃料转化包括生物质成型、直接燃烧和生物质与煤混烧等；液体燃料转化包括生物质发酵制生物乙醇和酯化/加氢制生物柴油，以及生物质直接制液体燃料（Biomass to Liquid Fuel, BtL）等；气体燃料转化包括生物质制沼气、气化和制氢等。

生物质热解是指在无氧环境下，生物质被加热升温引起分子分解产生焦炭、可凝性液体和气体产物的过程。生物质热解可归结于纤维素、半纤维素和木质素三种主要成分的热解，国内外研究人员对三种组分的热解动力学研究已取得了一定的成绩，尤其是纤维素热解动力学研究已取得了比较完善的结论。

生物质热解机理研究可以分为两部分，一是热解反应动力学的研究，二是具体热解产物形成途径的研究，两者构建了机理研究的基础。

### 1. 基本过程

生物质热解液化是指生物质原料（通常需经过干燥和粉碎）在隔绝氧气或有少量氧气的条件下，通过高加热速率、短停留时间及适当的裂解温度使生物质裂解为焦炭和气体，气体分离出灰分后再经过冷凝可以收集到生物油的过程。在此工艺过程中，原料干燥是为了减少原料中的水分被带到生物油中，一般要求原料的含水量低于10%。减小原料颗粒的尺寸，可以提高升温速率，不同的反应器对颗粒大小的要求也不同。热解过程必须严格控制温度（500~600℃）、加热速率、热传递速率和停留时间，使生物质在短时间内快速热解为蒸气；对热解蒸气进行快速和彻底地分离，避免炭和灰份催化产生二次反应导致生物油的不稳定，并保证生物油的产率。除需要严格控制反应条件外，热解液化还要避免生物油中的重组分冷凝造成的堵塞。

### 2. 一般反应器

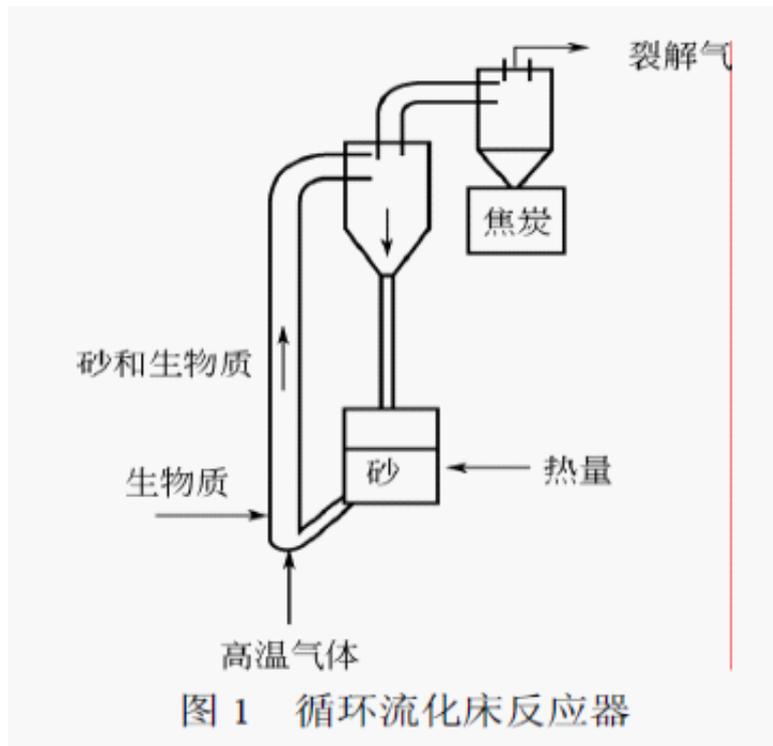
生物质快速热解液化技术的核心是反应器，它的类型和加热方式决定最终的产物分布。反应器按物质的受热方式可分为三类：机械接触式反应器、间接式反应器、混合式反应器。目前，针对第一类型和第三类型反应器开展的研究工作相对较多，这些反应器的成本较低且宜大型化，能在工业中投入使用。代表性的反应器有加拿大Ensyn工程师协会的上流式循环流化床反应器（Upflow circulating fluid bed reactor）、美国乔治亚技术研究所（the Georgia Institute of Technology, GTRI）的引流式反应器（Entrained flow reactor）；美国国家可再生能源实验室（NREL）的涡流反应器（Vortex reactor）；荷兰Twente大学反应器工程小组及生物质技术集团（BTG）的旋转锥反应器（Rotating cone reactor）和加拿大Laval大学的生物质真空多炉床反应器（Multiple hearth reactor）等反应器，它们具有加热速率快、反应温度中等和气体停留时间短等特征。

#### 2.1 流化床反应器

流化床反应器是利用反应器底部沸腾床燃烧物料加热载体，载体随着高温气体进入反应器与生物质混合导致生物质被加热并发生热裂解。流化床反应器具有设备小、传热速率高和床层温度稳定的特点，同时气相停留时间短，减少了热解蒸气的二次裂解，提高了生物油产量。刘荣厚等使用流化床反应器进行榆木木屑热解液化的研究，发现榆木木屑在裂解温度500℃、气相滞留时间0.8s、物料粒径0.18mm时生物油的产率可达46.3%。

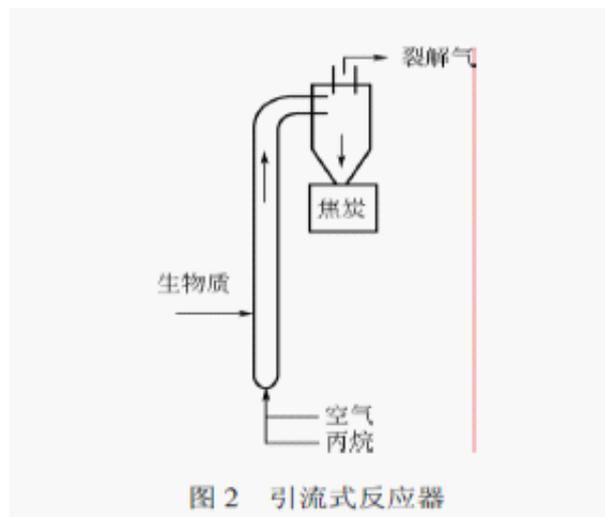
#### 2.2 循环流化床反应器（见图1）

循环流化床反应器具有传热速率高和停留时间短等特点，是生物质快速热解液化的一种理想反应器。加拿大Ensyn工程师协会在意大利Bastardo建成了650kg/h规模的上流式循环流化床示范装置，杨木粉在反应温度550℃时生物油产率达65%。Velden等对循环流化床反应器快速热解生物质的过程进行模拟，结果表明最佳的反应温度为500~510℃，生物油的产率可达60%~70%。广州能源研究所的生物质循环流化床热解液化装置以石英砂为循环介质，在木粉进料5kg/h、反应温度500℃时生物油产率达63%。



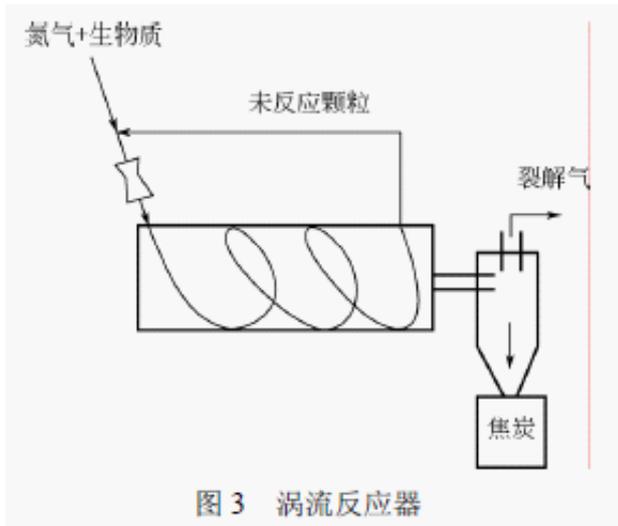
### 2.3 引流式反应器 (见图2)

引流式反应器 (entrained flow reactor) 是由美国乔治亚理工学院 (GIT) 和 Egemin 公司开发的, 丙烷和空气按化学计量比引入反应管下部的燃烧区, 高温燃烧气将生物质快速加热分解。利用引流式反应器, 生物质热解产生的液体产率可达60%, 但该装置需要大量高温燃烧气, 且产生大量低热值的不凝气。



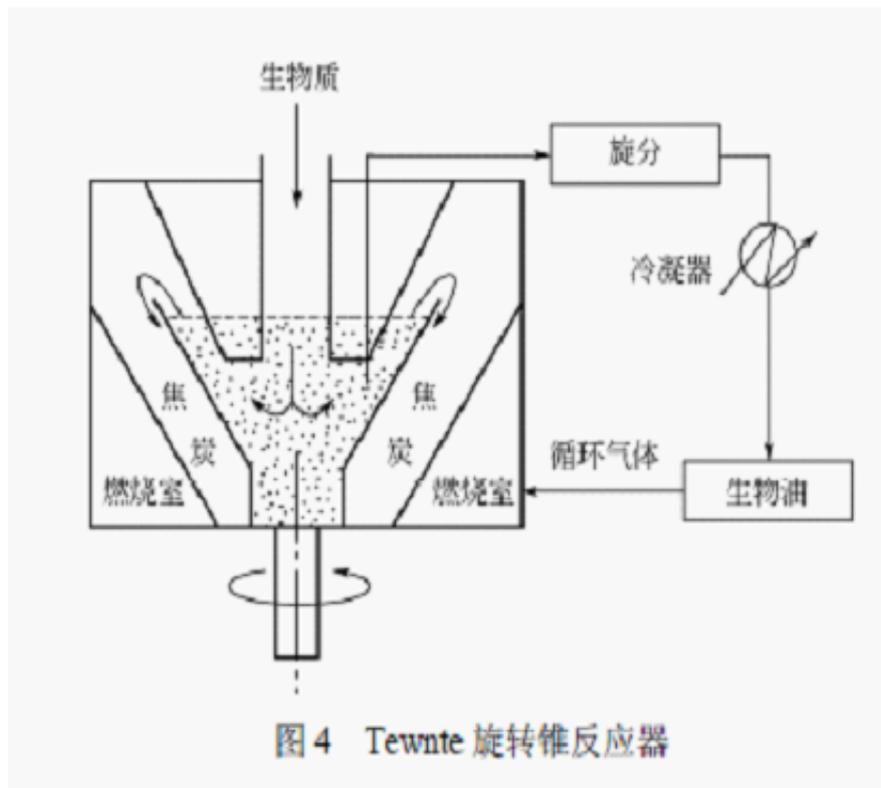
### 2.4 涡流反应器 (见图3)

涡流反应器的研发主要有美国国家可再生能源实验室 (NREL) 和法国国家科研中心化学工程实验室 (CNRS) 公司。NREL开发的涡流反应器的反应管长0.7m, 管径0.13m, 生物质颗粒在高速氮气或过热蒸汽引射流作用下加速到1200 m/s沿切线方向进入反应管, 在管壁产生一层生物油并被迅速蒸发。未完全转化的生物质颗粒则通过特殊的固体循环回路循环反应。目前, 涡流反应器不受物料颗粒的大小和传热速率的影响, 但受加热速率的制约; 生物油产率在55%左右, 最高可达67%左右, 但其氧含量较高。



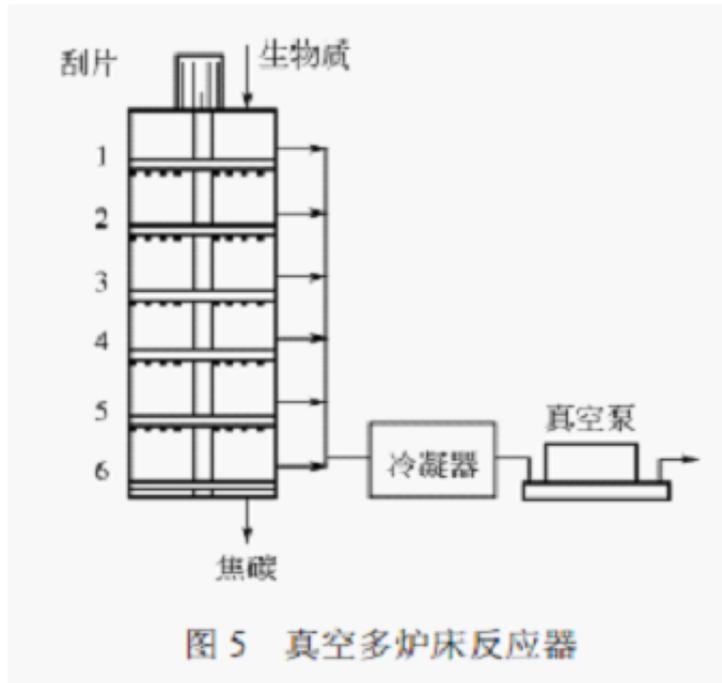
### 2.5 旋转锥反应器 (见图4)

生物质颗粒与惰性热载体（如砂子）一起进入旋转锥反应器的底部，并沿着炽热的锥壁螺旋向上传送。生物质与热载体充分混合并快速热解，生成的焦炭和载体被送入燃烧器中燃烧来预热载体。该反应器的缺点是生物油产率可达70%，但生产规模小，能耗较高。沈阳农业大学在UNDP的资助下，1995年从荷兰的BTG引进一套50kg/h旋转锥闪速热裂解装置并进行了相关的试验研究。Lé dé 等研究了旋转锥反应器对不同原料的热解，发现在627~710 温度条件下，生物油产率可达74%。李滨用转锥式生物质闪速热解液化装置（ZKR-200A型）对4种生物质进行了热解液化实验，发现生物油产率可达75.3%。



### 2.6 真空多炉床反应器 (见图5)

真空多炉床反应器是多层热解磨装置，原料由顶部加入，受重力和刮片作用而逐渐下落。热解蒸汽的停留时间很短，二次裂解少，同时生成的生物油分子量相对较低，有利于精制。但该装置需要大功率的真空泵，同时价格高、能耗大。



### 3. 生物质热裂解技术发展现状

国外对生物质的热化学转换尤其是热裂解过程进行了很多的研究，相对而言，亚洲在该技术领域的研究开发活动很少。浙江大学率先在国内自行开发了流化床生物质闪速热裂解制取液体燃料的装置。表1示出了生物质热裂解制取液体燃料的研究简况。

**表 1 生物质热裂解制取液体燃料技术研究简况**

热裂解技术	研究组织	国家	能力(kg/h)
烧蚀反应器	Interchem	美国	1360
	Nrel	美国	50
	Twente University	荷兰	10
	Aston University	英国	3
	BCC	加拿大	/
闪速旋转锥	BTG/	荷兰/	50
	沈阳农业大学	中国	
搅动床反应器	KTI+ Italenergie (Alten)	意大利	500
移动床反应器	WTC	加拿大	42
输送反应器	Ensyn Engineering	加拿大	1000
引射流反应器	Geogia Tech. Res. Inst	美国	50
	Egemin	比利时	250
	LENTI	葡萄牙	10
	CPERI	希腊	< 1
	Waterloo	加拿大	3
流化床反应器	University	西班牙/	250
	UEF/Waterloo		
	University		
	浙江大学	中国	20
循环床反应器	CRES	希腊	20
真空床反应器	Laval University	加拿大	50

#### 4.生产实际中的反应器

在生物质热裂解的各种工艺中，不同研究者采用了多种不同的试验装置，然而在所有热裂解系统中，反应器都是其主要设备，因为反应器的类型及其加热方式的选择在很大程度上决定了产物的最终分布，所以反应器类型的选择和加热方式的选择是各种技术路线的关键环节。应用于生物质制取液体燃料的实用性较强的反应器具具有加热速率快、中等反应温度、气相停留时间短等共同特征。综合国外现有的反应器，主要可分为如下几类。

##### 4.1机械接触式反应器

这类反应器的共同点是通过一灼热的反应器表面直接或间接与生物质接触，从而将热量传递到生物质使其高速升温从而达到快速热裂解，其采用的热量传递方式主要为热传导，常见的有烧蚀热裂解反应器、丝网热裂解反应器、旋转锥反应器等。涡流反应器是典型的机械接触式反应器，生物质颗粒在高速氮气或过热蒸汽引射流作用下沿切线方向进入反应器管，并由高速离心力作用在高温的反应器壁上烧蚀，从而在反应器壁上留下生物油膜，并迅速蒸发。未完全转化的生物质颗粒则通过特殊的固体循环回路循环反应。图1显示了美国可再生能源实验室研制的最新涡流反应器，该系统的生物油产量能达到67%左右，但油中氧含量较高。

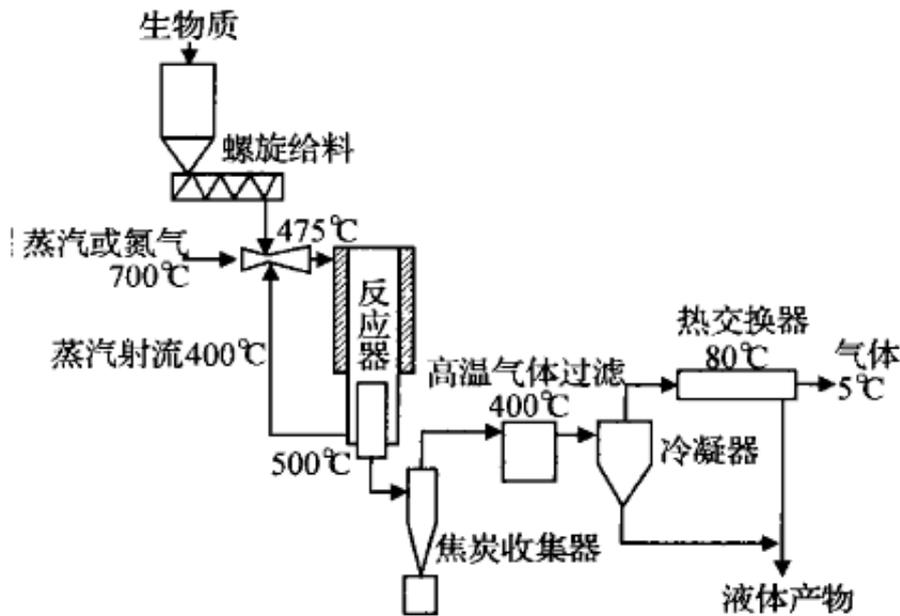


图1美国可再生能源实验室研制的涡流反应器

类似的反应器有Aston大学的烧蚀热裂解反应器及荷兰Twente大学设计的旋转锥生物质热裂解反应器等。机械接触式反应器的工作原理较为简单，也便于放大应用，但无论直接还是间接接触，都不可避免地引起器壁的磨损，同时运转的机械部件容易在热裂解过程中产生故障，另外，固体颗粒受热的不均匀性及挥发分的顺利析出都是需要重点考虑的环节。

#### 4.2间接式反应器

这类反应器的主要特征是由一高温的表面或热源提供生物质热裂解的所需热量，其主要通过热辐射进行热量传递，常见的热天平可归属此类。热辐射反应器是典型的间接式加热反应器，Chan设计了一用于研究单颗生物质颗粒的热裂解行为的反应器及相关的分析系统，如图2所示。该反应器的热源是一个1kW的氙灯，其均匀提供约0~25W/cm<sup>2</sup>的一维高强度热通量给内置在玻璃反应器内套管的试样，氦气流使得颗粒热裂解析出的挥发分快速冷却并将其送到收集器和分析系统，单颗粒生物质的热裂解试验在常压下进行，得到了约40%左右的生物油。该类反应器中生物质颗粒以及各热裂解产物的辐射吸收特性存在差异，使得温度控制较为困难并对导致生物油二次反应的抑制作用较差，同时需高温热源的提供而使得实际应用受到了限制，通常仅在机理性研究时才采用。

#### 4.3混合式反应器

混合式反应器主要是借助热气流或气固多相流对生物质进行快速加热，起主导热量传递的方式主要为对流换热，但热辐射和热传导也不可忽略，常见的有流化床反应器、快速引射床反应器、循环流化床反应器等。流化床反应器由于其工艺上的日渐成熟，而使得其应用范围非常广泛，其能提供高的加热速率以及相对均匀的反应温度，同时快速流动的载气便于一次产物及时析出，正因为如此，目前国外积极开展生物质在流化床反应器的热裂解的相关研究。

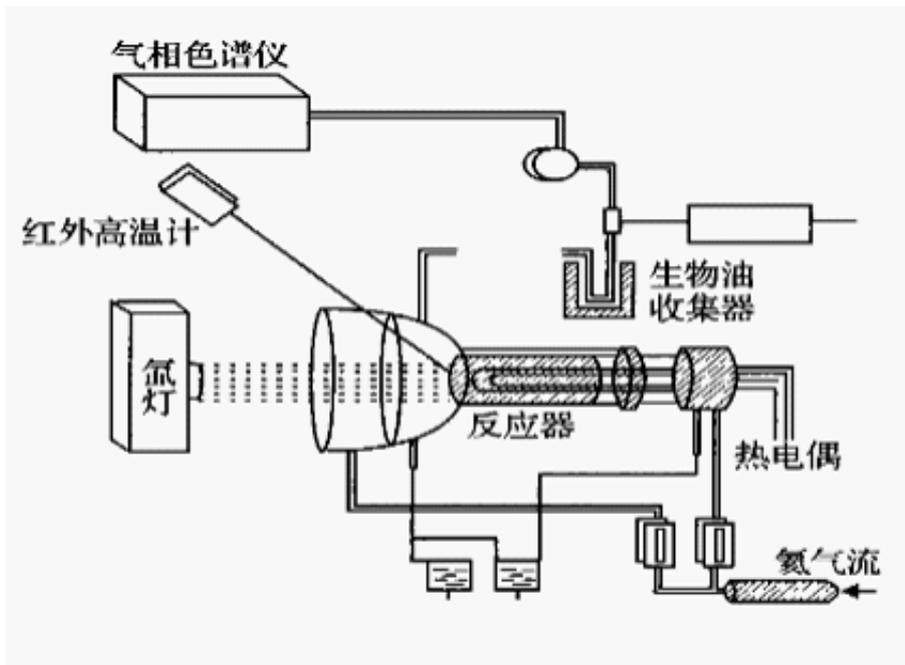


图2 Washington 大学的热辐射反应器

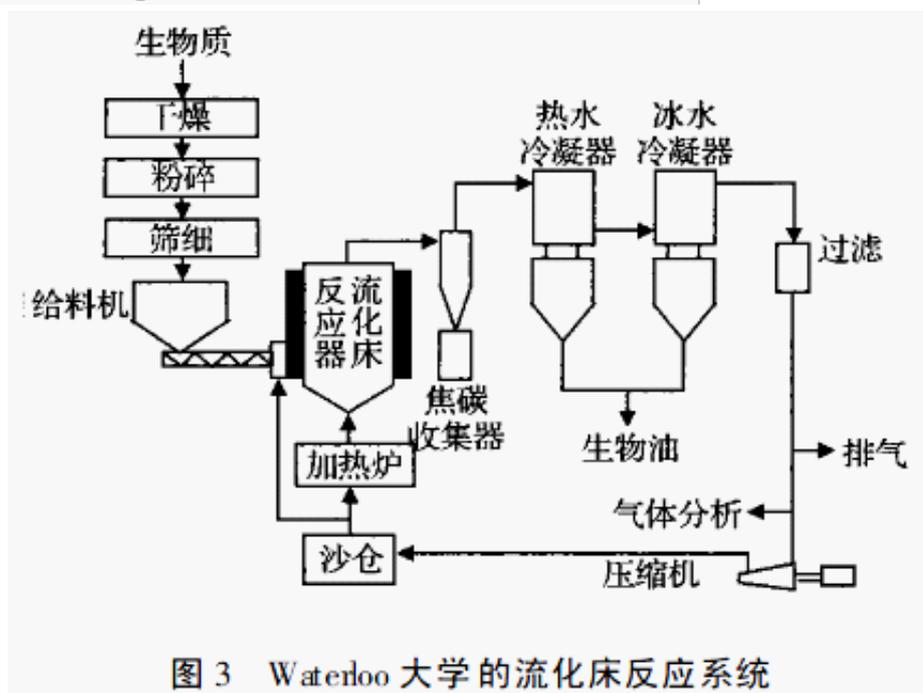


图3 Waterloo 大学的流化床反应系统

图3示出了Waterloo大学的流化床反应系统，生物质热裂解析出的挥发分在经过分离器除去炭后冷却得到生物油，其在500#左右得到了最高的生物油产量。在目前所有的热裂解反应器中，针对流化床或类似的反应器而开展的生物质热裂解制油的试验研究是比较丰富的，与流化床工作原理相类似的有Sassari大学的流化床反应器、Ensyn提出的循环流化床反应器和GTRI的快速引射流反应器等。

#### 4.4真空热裂解反应器

上述反应器主要运行在常压下，而较低加热速率下进行的真空热裂解也能取得较高的生物油产量，加拿大Laval大学和pyrovac公司先后设计出生物质的真空热裂解反应器图4。物料干燥和破碎后进入反应器后被送到两个水平的恒温金属板间受热裂解，裂解产生的挥发分依靠反应器的真空状态很快被带出反应器，直接输入到两个冷凝系统，一个收集重油，一个收集轻油和水。该系统最大的优点是真空下一次裂解产物能很快脱离反应器从而降低了二次反应的几率，但需要真空泵的正常运转以及反应器极好的密封性来保证，而这在实际应用时将会加大投资成本以及运行难度。

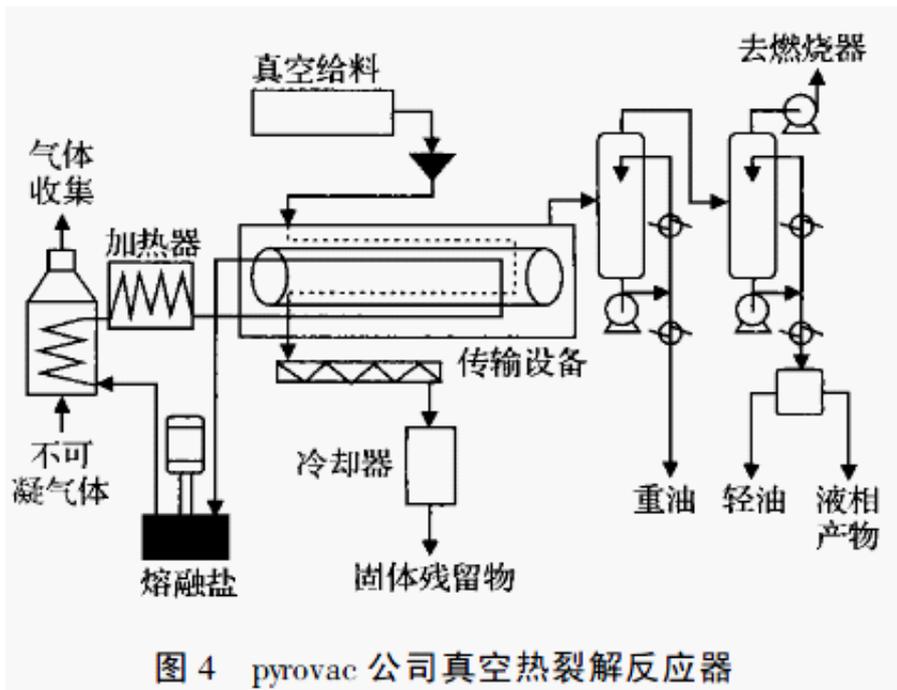


图4 pyrovac公司真空热裂解反应器

## 5.资源潜力及开发前景

### 5.1资源潜力

全世界每年产生的生物质(植物)从能量角度看,约为全球每年能源消费的8倍,美国的OTA估计在21世纪生物质能将会使核能黯然失色并最终与煤等常规燃料竞争而成为主要能源。然而,目前人类仅利用了每年生物质产量的7%,也就是说每年经过光合作用固定下来的生物质能约是全世界能源消耗的10~20倍,利用率仅为1%~3%。我国的生物质资源非常丰富,1996年我国的各种主要农作物秸秆(稻秆、麦秆、玉米秆等)总量为7.05亿t,农业加工残余物(稻壳、蔗渣等)约为0.84亿t,薪材及林业加工剩余物合理资源量为1.58亿t,人畜粪便生物质资源总量为4.43亿t,城市生活垃圾污水中的有机物约0.56亿t,我国生物质能资源潜力折合7亿t标煤左右,而目前年实际使用量为2.2亿t标煤左右。因此,我国的生物质资源还有很大的开发潜力。

### 5.2开发前景

生物质热裂解液化技术的经济效益取决于生产成本与可能的销售价格,本文初略计算了一座与一大型木材加工厂配套的2t/d规模的木屑热裂解制油厂,其年生产能力为430t生物原油,通过生产成本核算(包括原料成本、能耗、水耗、人工和设备、厂房投入折旧费、利息等)及财务分析,得出生产成本约为900元/t。按等热值粗略折算2t生物原油可折合1t石化燃油,则生产1石油当量吨的生物原油成本为1800元/t,而现在的柴油、汽油的价格一般在2800元/t,且仍有涨价的趋势。这意味着如果从有利于生物质液化燃油的市场竞争出发,将生物原油的价格定在1200元/t左右是有竞争力的,而且该规模的生物质热裂解制油厂可年获利润4.67万元。

进行敏感性分析得到原材料价格下降10%时,内部收益率将从5%升高到6.2%,油价提高10%,则内部收益率将从5%升高到10.2%,可见,在继续改进生物油品质的基础上,生物质热裂解液化技术具有强劲的生命力,当然生物质热裂解液化技术的初始应用需要政府的扶持和信贷政策的支持。短期来讲,相比于生物油作为燃料利用的角度,广泛的工业应用更有赖于化学产品和高附加值物质的生产;但从长远角度考虑,随着技术的发展,生产规模的扩大,成本的下降,生物油作为燃料和动力用油更具有竞争性,同时生物质液体燃料的利用可大大减少SOX、NOX以及CO<sub>2</sub>的排放,其综合效益更显著。

目前,生物质热裂解液化技术在国外已经被广泛认定为一项具有深远发展前景的可再生能源利用技术,其存在和发展的重要意义不仅仅局限在一个能提供高利用价值液体燃料这一点上,而是因为该工艺将可再生资源高品位利用、生态环境的低污染以及绿色能源的持续供应等有机地结合在一起,实现了资源、能源和环境的高效统一,因此该项技术具有广泛的应用前景。

## 6.展望

生物质热解液化技术是生物质能的有效利用途径之一，具有广泛的应用前景。热解温度、升温速率和反应时间等工艺参数都会影响生物质的热解液化过程和生物油的产率及质量。温度对产物组分含量、产率等都有很大的影响。高的升温速率有利于热解，但由于颗粒内外的温差变大会影响颗粒内部的热解。另外，反应压力、生物质种类、粒径、含水量及形状等因素也对热解反应过程和产品的产量有一定的影响。早期描述和计算生物质快速热解过程的一步反应模型认为生物质热裂解主要生成炭和挥发分两种产物。

随着研究的深入，研究人员在一步反应模型的基础上提出了其它反应模型，但这些模型大都是在热重仪慢速热解的基础上提出的，还需要对生物质的快速热解加以验证。对生物质热解液化的模型建立、理论分析和实验验证等仍需要进行大量的研究。生物油可直接用作各种工业燃油锅炉的燃料，也可对现有内燃机供油系统进行简单改装，直接作为内燃机、引擎的燃料，在一定程度上替代了石化燃料。为此，生物质热解液化技术已经开始工业应用。

芬兰综合林产品公司StoraEnso集团和NesteOil公司2009年6月在瓦尔考斯建设了以林业废料生产生物油的生物燃料示范工厂。安徽易能生物能源有限公司YNP-1000B型生物质炼油设备2009年6月在山东滨州投产。随着生物质热解液化技术的发展、生产规模的扩大、成本的下降，生物油作为燃料和动力用油会更具有竞争性，同时生物油的利用可大大减少SO<sub>x</sub>和NO<sub>x</sub>的排放。生物质热解液化技术研究重点将包括：

- (1) 寻求合适的原料及工艺条件，降低成本；
- (2) 开发高效的反应器及转化工艺，提高生物油产率；
- (3) 研究详细的生物质快速热解液化反应机理；
- (4) 开发生物油的后加工技术，改善生物油的品种。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/45043.html>