生物质闪速热解技术及生物油的应用

刘世锋，王述洋，白雪双

(东北林业大学，黑龙江哈尔滨 150040)

摘要：目前可利用的石油资源在日益耗竭，许多国家纷纷开始寻找石油的替代品，其中生物质热解液化制油技术已被认为是最具有发展潜力的技术之一。本文介绍了国内外的主要热解反应器研制情况，并阐述了生物油的应用。

1引言

能源在当今世界中具有重大的战略意义，它不仅是人类赖以生存和发展的基础，也是制约国民经济发展的重要因素，而地球上可利用的石油资源在日益耗竭。因此，许多国家纷纷开始寻找石油的替代品。生物质能作为可转化为液体燃料的可再生资源，且其储量巨大，它仅次于煤炭、石油和天然气而居于世界能源总量的第四位。所以，生物质热解液化制取燃油将成为本世纪最有发展潜力的技术之一。

2生物质闪速热解液化原理

生物质热解是指生物质在完全缺氧或有限氧供应条件下的热降解，最终生成炭、可冷凝气体(生物燃油)和可燃气体(不可冷凝)的过程，三种产物的比例取决于热解工艺的类型和反应条件。当温度一般控制在500~650e之间时，称为中温闪速热解，其产物以可冷凝气体为主，冷凝后变成生物油。图1是生物质闪速热解的过程示意图，热量传递到生物质颗粒表面，并由表面传递到颗粒的内部，生物质颗粒被加热后迅速分解为炭和热解蒸气(一次裂解)，其中，热解蒸气由可冷凝气体和不可冷凝气体组成；随着热解过程的继续，在多孔生物质颗粒内部的热解蒸气将进一步热解(二次裂解)，使一部分可冷凝气体转变成不可冷凝气体，可冷凝气体经过快速冷凝得到生物油。

图1　生物质热解过程示意图

要使生物质充分热解液化，必须满足以下三个条件：

(1)保证热解温度控制在500e~650e，使生物质热解后产生的热解蒸气尽可能多的为可冷凝气体。

(2)生物质颗粒必须粉碎到一定的粒度，以确保生物质颗粒的温度迅速提高，使其达到热解状态。

(3)将热解产生的气体需尽快导出，进行冷凝，以防止可冷凝气体发生二次热解而变成不可冷凝气体。

3国内外生物质闪速热解反应器研发概况

国外在生物质热解方面作了大量工作，特别是欧、美等发达国家，在进行全面理论研究的基础上，已建立了相应的实验装置。由于实验装置具有热解工艺过程简单、投资低、液体产物收率高、产品可以储存等原因，北美和欧洲一些国家纷纷加快了研究进度，并研制出了多种快速热解反应器，有的已经达到商业化阶段。与欧美一些国家相比，亚洲及我国对生物质快速热解的研究起步较晚，但是发展速度很快。近几年，国内一些高等院校和科研院所在生物质热解等方面做了大量应用研究，取得了一定的成果。国内外所使用的热解反应器大致相同，以下对其中的五种主要反应器作简单介绍：

3.1旋转锥反应器

荷兰Twente(乔特)大学及BTG集团于1989年开始研制闪速旋转锥，它是Van Swaaij和WPrins等人提出来的，到1995年取得初步成功。我国沈阳农业大学在20世纪90年代中期引进了荷兰研制的第一代闪速旋转锥反应器；近年来设计了三锥组合式热解反应器，初步实验已取得成功，该研究得到了国家/863项目0和/948项目0的支持，目前正在此基础上开展深层的技术研究和推广，图2是东北林业大学生物质能工程中心设计的第三代转锥式生物质热解制油设备。

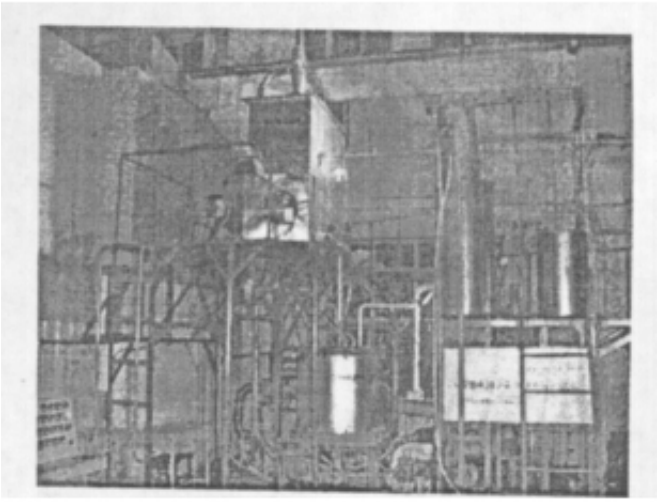

图 2　第三代转锥式生物质裂解制油设备

Twente旋转锥反应器工作原理见图3，生物质颗粒与过量的惰性载热体一道喂入反应器转锥的底部，当生物质颗粒和热载体构成的混合物沿着炽热的锥壁螺旋向上传送时，生物质与热载体充分混合并快速热解，热解后产生的热解蒸气经冷凝后得到生物油。其特点是升温速率高，固相滞留期短，整个反应过程不需要载气体，从而减少了装置体积和成本，但整套装置运行与维护较复杂。

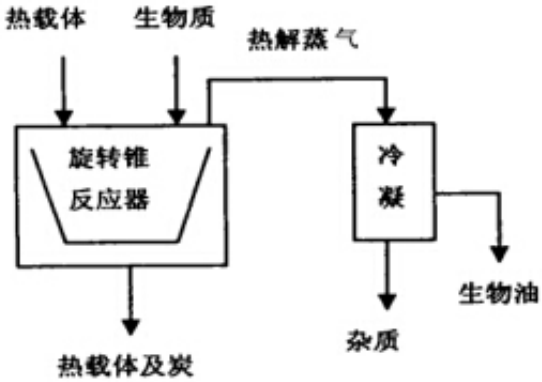

图 3　Twente 旋转锥反应器工艺流程

3.2流化床反应器

加拿大Waterloo(滑铁卢)大学在20世纪80年代开始开发流化床热解液化技术，目前，加拿大达茂公司的设备最大日处理能力200t，美国一些工厂使用它们生产食物调味料和相关的产品，生产量达到1~2t/h。我国浙江大学近年来也开展了小型流化床闪速热解制油试验装置的研究，此外，中科院广州能源所、华东理工大学等科研单位也对流化床技术进行了研究探讨。

Waterloo流化床反应器的工作原理见图4，风干的生物质锤磨后筛分出小于595Lm的颗粒，生物质颗粒被循环的产物气体吹扫并被输送进反应器，利用反应器底部的常规沸腾床内物料燃烧获得的热量加热沙子，加热的沙子随着高温燃烧的气体向上进入反应器与生物质混合，生物质获得热量后发生热解反应，热解蒸气被导到两个冷凝器中进行冷凝，

得到生物油。其特点是设备小巧，气相停留时间很短，可以防止热解蒸气的二次裂解，但要求原料颗粒尺寸较小。

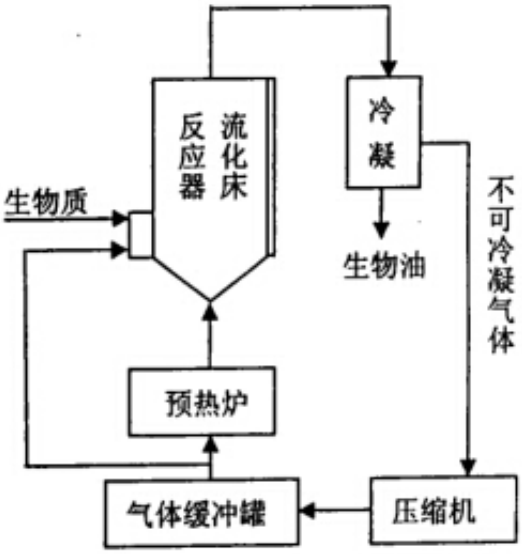

图 4　Waterloo 大学流化床反应器工艺流程

3.3烧蚀反应器

美国太阳能研究所1984年开发了漩涡烧蚀反应器，后来英国阿斯顿大学又做了进一步的研究，加工能力为3kg/h。其工作原理见图5，利用筒状加热器把圆筒形壁面加热到7000e左右，生物质颗粒高速进入后在圆壁面上沿螺旋线滑行，颗粒与壁面间的滑动接触产生了极大的传热速率，生物质获得热量后发生热解反应，热解气经冷凝后得到生物油。其特点是相对于其他的系统，它可以用粒径为2~6.35mm的大颗粒生物质作为原料，但生产的油中氧的含量比较高，而且工艺实现起来比较困难。

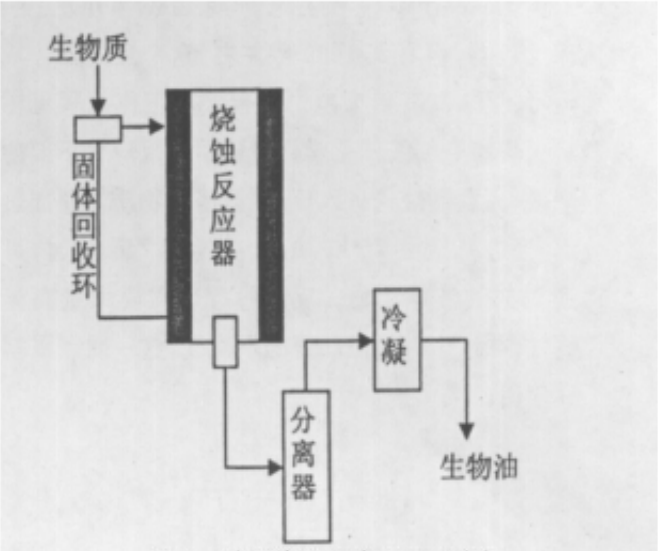

图 5　漩涡烧蚀反应器工艺流程

3.4真空移动床反应器

Christian Roy博士和他的研究小组1981年在de Sherbrooke大学进行真空移动床的工艺研究，后来在加拿大的Laval大学进行了深入研究，1996年被Pyrovac国际公司投入商业化运行，2000年在加拿大的Jonquiere建立规模为3.5t/h的示范工厂。

它的工作原理见图6，物料干燥和破碎后进入反应器，物料送到两个水平的金属板，金属板被混合的熔盐加热且温度控制在530e左右，熔盐是通过一个靠在热解反应中产生的不可凝气体燃烧提供热源的炉子来加热，生物质在反应器中被加热热解，所产生的蒸气直接输入到两个冷凝系统，得到生物油。

其特点是热解蒸气停留时间很短，大大减少了二次裂解，但反应器的真空度需要性能良好的真空泵以及很好的密封性来保证，这就加大了制造成本和运行难度。

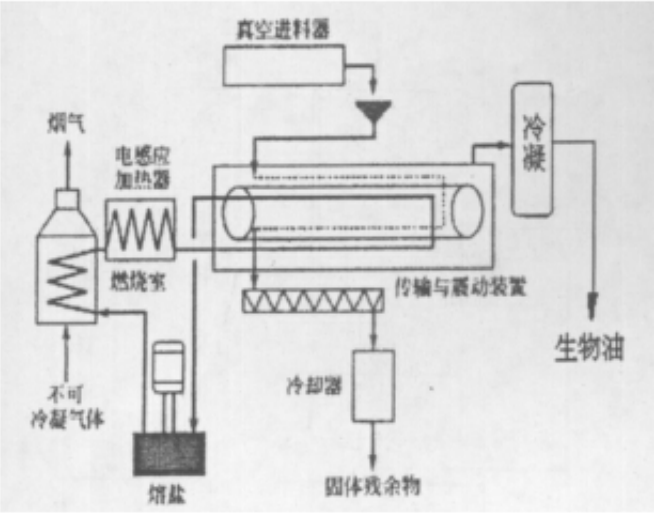

图 6　真空移动床反应器工艺流程

3.5引流床反应器

美国Georgia(佐治亚)工学院1980年开发了引流床反应器，但直到1989年左右，这个反应器才成功运行，但从没有扩大生产规模。其工作原理见图7，将丙烷和空气按照化学计量比引入反应管下部的燃烧区，高温燃烧气进入反应器，将生物质快速加热分解，当进料量为15kg/h、反应温度745e时，可得到58%的液体产物。反应过程中需要大量高温燃烧气，并产生大量低热值的不凝气，这一缺点限制了其使用。

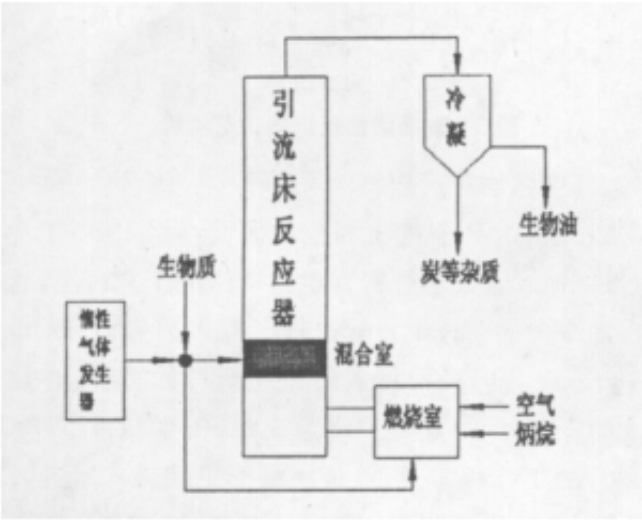

图 7　引流床反应器工艺流程

结合这五种反应器的特点，给出了它们的特性评价，见表1。

表 1　五种闪速热解反应器的特性评价

反应器类型	吸入颗粒尺寸	设备复杂程度	惰性气体需要量	设备尺寸	扩大规模
流化床	小	中等	高	中	易
烧蚀反应器	大	复杂	低	小	难
引流床	小	复杂	高	大	难
旋转锥	小	复杂	低	小	难
真空移动床	大	复杂	低	大	难

4生物油的特性与应用

我们以秸秆原料生产的生物油为例，对其进行工业分析和元素分析，从工业分析结果可以看出，不同工况下产生的生物油都具有约85%的高挥发分含量，生物油灰分、挥发分和固定碳含量相对稳定。

生物油中的氧含量较高，约35%~40%，这给生物油直接作为高品位能源的应用带来了一些问题，如热稳定性差等，必须经过进一步的改性将氧去除。从分析结果看，温度对生物油热值没有显著影响，秸秆产生的生物油具有较高的干基热值和较高的碳含量，但氢含量较低。生物油中含有很大比例的水，这些水来自于原料本身具有的水分和热解反应过程生成的反应水，水分含量随温度增加有轻微增加的趋势，生物油中的水分对生物油性质的影响较大，如降低生物油的热值，改变了pH值等。

通过GC-MS分析，不同的生物油的成分有所不同，但在主要的组成成分相对含量上大都表现出相同趋势。如乙酸乙酯、乙酸、二乙氧基甲烷、1-羟基-2丙酮、2-呋喃甲醛等在每种生物油中都占有很大的比例；在所鉴别出的化合物中种类最多的是带有酮、醛取代基的苯酚类，几乎所有含氧官能团的存在反映出生物油具有高的含氧量。

生物质液化燃油可在一定程度上替代石油。生物原油可直接用作各种工业燃油锅炉、透平的燃料，也可通过对现有内燃机供油系统进行简单改装，直接作为各种内燃机、引擎的燃料，并且不含硫，不会造成酸雨，其它排放物均在可接受的范围内。另外，由于生物燃油中含有许多常规化工合成路线难以得到的有价值成分，它还是用途广泛的化工原料和精细日化原料，如可用生物原油为原料生产高质量的粘合剂和化妆品；也可用它来生产柴油、汽油的降排放添加剂。

对生物原油进行催化和品位升级处理，可获得高质量的汽油或柴油。生物原油经这种处理后所得到的产物可分别称为生物汽油(Bio2gasoline)和生物柴油(Bio2diesel)，可同石化汽油和柴油一样直接用于内燃机、拖拉机、汽车等各种运载工具，是物美廉价的石化柴油、汽油的替代品。生物燃油的基本用途如图8所示。

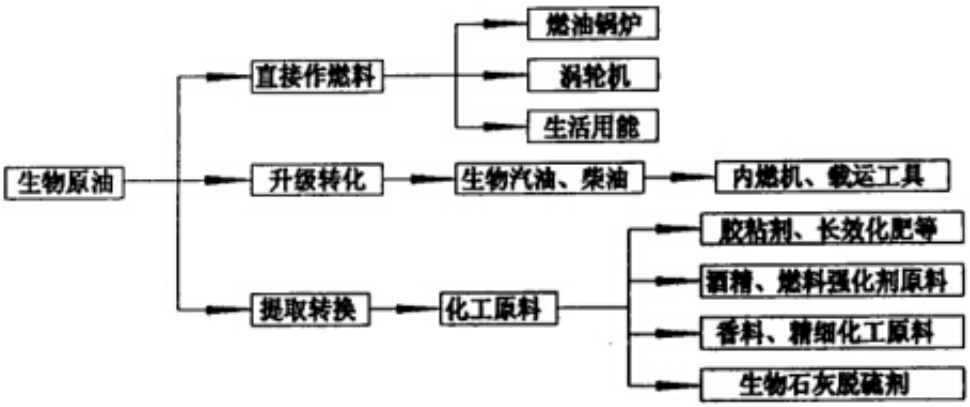

图 8　生物油的基本用途

5我国生物质闪速热解液化技术的应用前景

我国作为农业大国生物质能资源丰富，在发展生物质能方面有着巨大的潜力。据5能源工程62002年第2期介绍，1996年我国农作物桔杆产量约7.05亿t，农产加工物(蔗渣、稻壳等)0.84亿t，薪材和林产加工废材1.58亿t，2002年仅利用约

2.8亿t，其中主要是桔杆和薪材，这些得不到及时处理的废弃物，既造成环境污染，又增加火灾隐患，若对其焚烧处理，还加剧大气污染，甚至影响航空、交通安全。

而生物质热解液化技术可将大量的低值农林废弃资源加工成高价值的能源商品，能实现对资源的有效利用和农村、林区经济
的可持续发展，可
创造巨大财富。生物燃油本身不含S
，其碳的循环也是动态的，理论上可实现CO_2
对大气环境的/零0排放，是一种可再生性的绿色、环保型新能源。所以，在我国发展生物质闪速裂解液化技术具有巨大的社会经济效益和生态意义。

参考文献：

[1]王述洋，等.生物质液化燃油的开发前景及可持续发展意义[J].中国能源网.

[2]董治国，等.生物质快速热解液化技术的研究[J].林业劳动安全，2004，(1).

[3]乔国朝，等.生物质热解液化技术研究现状及展望[J].林业机械与木工设备，2005，(5).

[4]何芳，等.国外利用生物质热解生产生物油的装置[J].山东工程学院学报，1999，(3).

[5]http：//www.pyne.co.uk：1997-2004.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/83409.html