

# 生物质制取液体燃料技术发展趋势与分析

郑冀鲁, 朱锡锋, 郭庆祥, 朱清时

(中国科技大学生物质洁净能源实验室, 合肥230026)

[摘要]叙述了利用生物质制备液体燃料的4种技术及其原理、工艺过程;着重介绍了近年来各种技术发展中的新趋势,如选择性快速热解、直接液化藻类植物、选择性超临界萃取、模拟生物功能处理木质纤维素;列举了包含新趋势的实验例子;最后对各种技术做了分析。

## 1 前言

近年来随着国民经济的快速发展,我国对石油资源的需求持续增长,即使按比较慢的消费增长速度预测,到2005, 2010, 2020年的供应缺口将分别为 $1.0 \times 10^8$ ,  $1.5 \times 10^8$ 和 $2.5 \times 10^8$  t,届时我国石油对外依存度将分别达到35%, 45%和54%,石油安全将不可避免地成为国家安全的一个重要组成部分。解决石油资源不足问题的根本出路在于开发利用包括生物质能在内的各种可再生能源。

生物质是指直接或间接来源于各种绿色植物(水生植物和陆生植物)的有机物的总称。通过各种技术从生物质中获得的能源称为生物质能。我国生物质能资源非常丰富,年产量达 $8 \times 10^8$ 多t石油当量,能源总量超过30EJ( $1\text{EJ}=1 \times 10^{18}$  J)。除了直接燃烧和将生物质气化转化气体燃料外,生物质还可以通过多种技术途径转化为液体燃料。

虽然用粮食也可以生产燃料酒精,但是其产量的增加有一定限度,成本也难以大幅度降低。如美国,用于酒精生产的玉米每增加 $250 \times 10^4$  t,玉米价格每吨就要上涨1.2~2.0美元。在中国能用于生产燃料酒精的粮食更有限,一般仅限于以陈化粮。因此,以非粮食类的生物质为原料制取液体燃料的研究正越来越为国内外所广泛关注,目前正在研究的技术大致可以分为4种,即快速热解、直接液化、超临界萃取和生物技术。

## 2 快速热解(fast pyrolysis)

在常压、超高加热速率( $103 \sim 104\text{K/s}$ )、超短产物停留时间( $0.5 \sim 1\text{s}$ )、适中温度(500 左右)的条件下,生物质被热裂解,生成含有大量可冷凝有机分子的蒸汽,蒸汽被迅速移出反应器(防止可冷凝有机分子进一步热裂解为不可凝气体分子)进行冷凝,可以获得大量液体燃料、少量不可凝气体和炭。

任铮伟等在最大进料速率为5kg/h的快速裂解流化床内进行了快速热解生物质制取液体燃料的研究。反应在常压和420~525 温度范围内进行,以木屑为原料, $\text{CO}_2$ 为流化气,石英沙为传热介质,最大液体质量产率达到70%。戴先文等以木屑为原料,氮气为流化气,采用石英沙作为传热介质,在循环流化床中进行快速热解实验。当温度为550 ,木屑粒径0.38mm,停留时间0.8s时,液体质量产率为63%。徐保江等用一套小型旋转锥快速热解反应器,以松木屑为原料、保护气为氮气、沙子为传热介质,在加热速率为1000 /s的条件下,进行了快速热解实验,质量产油率接近60%。

荷兰的Twent大学和BTG公司联合研制出一种旋转锥快速热解反应器,特点是不需要惰性载气,加热速率最高达到5000K/s,质量产油率最高可达70%。英国Aston大学开发了烧蚀反应器,该设备的主要原理是外界提供高压使生物质颗粒以相对于反应器高温表面( $t = 600$  )高速( $v > 1.2\text{m/s}$ )移动并热解。最后可以获得质量产率为77.6%的液体产物,且具有较好的物理、化学稳定性。加拿大的laval大学开发了真空床反应器,物料在450 ,15kPa的条件下在真空中热解,生物油的质量产率为35%。美国可再生能源实验室建造了烧蚀涡流反应器,物料在水蒸气或氮气的推动下以螺旋轨道方式在反应器壁上旋转前进,在600 左右的条件下热解,可以获得质量产率为67%的生物油。

以上工艺制得的生物油高位热值在20MJ/kg左右,约为汽油高位热值的一半,造成这种情况的原因在于生物油含氧量较高(w(O)约为40%)。如何在快速热解的过程中降低生物油含氧量,同时提高生物油产率,科学工作者做了探讨,似乎正在逐渐形成选择性快速热解的概念。

生物质转化为液体燃料的过程,从本质上讲是具有一定特性的物料在一定条件下(温度、压力、催化剂),在具有一定传递特性的体系中(热量、动量、质量传递)发生特定化学反应的过程。

国外的生物质能工作者偏重于不同类型的快速热解反应器的开发,来提高生物油的产率。因为反应器能够极大地影响化学反应体系的热量、动量、质量传递过程,改善物料、温度在反应体系的分布,从而影响化学反应的速度和进行程度。从实践中看,国外研制的某些反应器具有非常高的生物油产率。

国内工作者似乎着眼于通过控制温度,使用催化剂,从而控制物料进行的反应,寻找适宜的物料,来探索提高生物油质量的途径。任铮伟等提出,如果促进快速热解中生成 $\text{CO}_2$ 的反应,生物质中的氧将以 $\text{CO}_2$ 的形式被脱除,生物油的质量将会提高。有人利用 $\text{ZnCl}_2$ 催化剂改变热解产物分布,提高苯酚、呋喃等氧含量低的化合物含量,从而相对降低含氧量高的化合物的含量。姚福生等通过实验证明,生物油产率对于反应条件极其敏感,影响生物质快速热解结果的因素很多,有些因素交互影响,生物质液化实验的稳定性不足,因此提出利用等离子体加热生物质快速热解的方法,之所以使用等离子体快速热解,是因为等离子体加热具有温度调节容易,射流速率可调的优点,可通过有效的控制反应温度,从而达到生物质的选择性转化。

由于不同生物质的化学组成不同,因此快速热解反应的特征、快速热解的产物的组成和含量也存在着差异。为了获得高产、优质的生物质油,选择适合的生物质或对生物质进行一定改性后再热解可能是今后的研究方向之一。王树荣等利用快速裂解流化床,以花梨木、水曲柳、杉木、秸秆为原料,探讨了原料种类对生物油产率的影响,实验结果表明不同的原料获得的生物油产率是不一样的。原料的灰分不利于生物油的生成,而有利于小分子量气体产物的生成,其原因可能是灰分以催化剂的方式对生物质快速热解产生影响。近年来,藻类植物快速热解制取生物油获得关注,这是因为藻类含有较高的脂类、可溶性多糖和蛋白质。所以藻类经过快速热解获得的生物油含氧量低,热值高,其高热值平均可达 $33\text{MJ/kg}$ ,是秸秆生物油的1.6倍。某些藻类如葡萄球藻、盐藻、小球藻经过适当条件的培养,所得藻粉具有更高的脂类含量,快速热解制取的生物油热值会更高。此外,藻类中易热解组分含量高,需要的热解温度更低,而木材以木质素、纤维素和半纤维素等难热解组分为主,需要的热解温度也较高。

### 3直接液化(liquefaction)

直接液化分2步:首先被破碎的生物质与溶剂、催化剂(加速生物质液化)混合,在 $250\sim 400$  温度下液化为初级液体产物;然后在高压( $15\text{MPa}$ 左右)条件和催化剂(促进还原气的脱氧作用)的作用下,使用还原气(如 $\text{H}_2$ 或 $\text{CO}$ )脱去初级液体产物中的氧,得到较高质量的液体燃料。直接液化得到液体燃料的氧质量分数较低,一般为20%左右,质量产率一般在35%~70%,经过两步直接液化后得到的液体燃料高热值一般在 $40\text{MJ/kg}$ 左右。

S.A.Rezzoug等人以乙二醇为溶剂、硫酸为催化剂、松木屑为原料,考察了温度( $150\sim 280$  )、液化时间( $20\sim 60\text{min}$ )和硫酸用量( $w=0\sim 1.5\%$ ,以干物料为基准的质量分数,下同)对液体产率的影响。他们不但考察了各变量的单独作用,还考察了它们的交互作用。结果表明,温度和硫酸含量对液体产率影响最大,硫酸含量与温度的交互作用对液化也有重要影响,温度、硫酸用量最优值分别为 $250$  和 $w=0.7\%$ 。A.Demirbas运用曲线拟合考察了木质素含量对液化效果的影响。他选择了9种生物质,以水为溶剂,温度为 $575\text{K}$ ,在采用和不采用催化剂( $w(\text{KOH})$ 为0.2)的情况下分别进行了试验。

结果表明,无催化剂时的液体质量产率为31.2%,而有催化剂时的液体质量产率达到63.7%,且两种情况的液体质量产率均随木质素含量的增加而减小。Sid-Ahmed Rezzoug等人考察了松木屑的两步液化工艺:第一步是将 $100\text{g}$ 松木屑溶于 $400\text{g}$ 的乙二醇,加入 $1\text{g}$ 硫酸做催化剂,在温度为 $250$  下进行初步液化;第二步是将第一步获得的液体产物与四氢化萘混合进行加氢。四氢化萘是一种供氢溶剂,主要用于改善氢化反应时氢的传递。氢化反应使用的催化剂分别是 $\text{Fe}$ 、 $\text{NiMo}$ 和 $\text{CoMo}$ ,加入高压氢气(分别取 $3\text{MPa}$ 、 $6\text{MPa}$ 和 $9\text{MPa}$ )进行加氢。结果表明,无论使用什么类型的催化剂,增加氢气压力均能降低最终液体产物的氧含量。当氢压在 $6\text{MPa}$ 时, $\text{NiMo}$ 的催化效果最好,温度为 $350$  时,四氢化萘与初步液化产物的质量比为3:1时,最终液体产物中氧的质量分数约为2%,其低位热值达到了 $41.06\text{MJ/kg}$ 。

直接液化需要通入高压还原气,使用溶剂,对设备有一定要求,成本较高,使用受到一定限制。但对于水生植物,比如藻类,用直接液化技术处理,优点非常明显。藻类含水量高,使用直接液化技术无须干燥;藻类含有较高的脂类、多糖、蛋白质等易热解组分,热解温度较低。因此直接液化藻类制取液体燃料是研究的一个热点。S.Sawayama等人于温度为 $300\sim 350$  ,反应时间为 $0.1\sim 1\text{h}$ ,以 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为催化剂( $w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 为 $0\sim 5\%$ ),无还原气的条件下,比较了藻类和木材在直接液化时的液体产物品质与产率。

结果表明藻类(葡萄球藻)液化的最佳结果为液体质量产率64%,低位热值达到 $45.9\text{MJ/kg}$ ,木材(橡树)直接液化最佳

结果为液体质量产率48%，低位热值23.0MJ/kg。GinburgB.Z.用高蛋白的盐藻作为原料经液化后获得低硫低氮的优质油。Y.Dote在低于300 的条件下以 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 为催化剂在10MP压力下对葡萄球菌进行液化，质量产率达到64%，油质与石油相当。T.Minwowa在340 ，反应时间1 h，将盐藻液化，液体产物的低位热值36MJ/kg。藻类液化产物的质普遍优于木材等为原料的液化产物，原因在于木材、秸秆等主要由木质素、纤维素、半纤维素构成，而藻类含有较高的脂类、多糖、蛋白质。基于这种事实并考虑到藻类一般是单细胞生物，易于改良和改性。因此科学家通过控制藻类的培养条件，使得藻类中的所期望的组分大幅度提高，从而使液体产物的产率更高、品质更好。

K.Yamaberi延长藻细胞在缺氮状态下的培养时间，使得藻细胞的甘油三酯的含量提高，获得了较高的液化物产率。吴庆余等通过控制炭源和氮源的供给，使得藻细胞的脂类含量提高了3.4倍，对提高液化产物的质量极其有利。藻类光合作用的效率比陆生植物高，组分适于液化，可以进行控制培养，同时开发利用藻类能有效消除藻类对水体的污染，因此直接液化藻类是较有前景的生产液体燃料的方式。

可能由于设备、动力费用较高的缘故，国内尚没有见到采用直接液化工艺转化生物质制取液体燃料的报道。目前直接液化技术处于实验室研究阶段，由于直接液化藻类能够获得品质较高的生物油，因此，直接液化技术可能会走向产业化。

#### 4超临界萃取(supercritical extraction)

超临界萃取是让物料和超临界流体进入萃取器混合，选择性地萃取物料中的成分，然后进入分离器，通过调节压力和温度使萃取物与超临界流体分离，分离后的流体再次超临界化并送回萃取器循环使用。

GoudriaanF.以超临界态水为溶剂，以木屑为原料，进行萃取，液体质量产率为46%，液体燃料中氧的质量分数不超过10%。MustafaCemek利用 $\text{ZnCl}_2$ (w( $\text{ZnCl}_2$ )=10%)为催化剂、以超临界态甲醇、乙醇作为溶剂，温度为573K时，萃取农作物秸秆，液体产物质量收率分别为55.5%和60.6%。AtilaCaglar使用丙酮作为溶剂萃取棉花壳，温度491K时液体产物中氧的质量分数为22.9%。

有人通过选择适当的超临界溶剂和合适的催化剂，选择性地萃取生物质中的某一类组分，获得低含氧量，并且有一定产率的液体燃料。A.Demirbas考察了处于超临界状态的有机溶剂萃取油橄榄壳的效果。实验表明，在无催化剂，温度583K的条件下，用甲醇、乙醇和丙酮萃取油橄榄壳，其中丙酮最有效，液体质量收率为63.0%，极性组分在萃取物中所占比例比较大。当使用w=10%的NaOH做催化剂时，同样温度下分别使用甲醇、乙醇和丙酮萃取，其中甲醇最有效，液体质量收率为84.4%，非极性组分在萃取物中所占比例比较大。

从以上实验例子可以看出，如果能选择合适的溶剂和催化剂，进行选择性的超临界萃取，就能够选择性地萃取生物质中的某一类组分，降低了对液体产物进一步精制加工的难度。

#### 5生物法(biotechnology)

生物法是利用微生物发酵，将生物质转化为乙醇。传统生物法采用的生物质原料一般是甘蔗、玉米等含糖或含淀粉的粮食类生物质。但利用这类生物质原料受到耕地和成本的限制，因此利用速生林木材、废弃的农作物秸秆等木质纤维素类生物质生产乙醇受到国内外科学工作者的极大关注。

生物法分为2步，第一步利用酸或酶将木质纤维素类生物质中的纤维素和半纤维素水解为单糖，第二步利用微生物发酵水解液制取燃料乙醇。

酸水解—发酵工艺可能会产生废酸污染。因此，科学工作者正在努力探索酶水解—发酵工艺，期望完全利用生物技术的方法将这类生物质转化为酒精。

日本东京大学成功实验了用高粱渣高效生产乙醇的新工艺，原料转化率达到80%，产物中乙醇质量分数为5%，经进一步蒸馏可达90%。宋安东等利用酒糟，采用固态发酵生产乙醇，向酒糟中加入0.05%液化酶、0.06%糖化酶、0.8%纤维素酶、0.04%活性干酵母，调整酸度为3.0，水的质量分数为60%，起始温度22~24 ，发酵周期9天，乙醇产率为41.8%。日本有3家公司成立了利用甘蔗渣生产乙醇的工厂，他们将甘蔗渣粉碎，用纤维素酶将纤维素分解成糖，然后用连续固相酵母生产乙醇，720kg甘蔗渣能生产200L乙醇。吕福英等分离出能直接发酵纤维素生产乙醇的高纯富集物，并用来直接将木质纤维素生物质发酵成乙醇。加拿大的Iogen公司建造了以燕麦壳、玉米秸秆和麦秸为原料，生产燃料乙醇的工厂，采用纤维素酶进行水解。

美国在纤维素制取乙醇方面处于国际领先地位。目前，美国的许多公司正在研究利用木质纤维素类生物质生产乙醇的工艺。加州Arkenol公司将在萨克拉门建造一家工厂，以稻草为原料生产乙醇，预计年产 $400 \times 10^4 \text{gal}$ (约 $15 \times 10^6 \text{L}$ )乙醇。同时，该公司在洛杉矶有一家工厂，利用固体垃圾为原料，年产乙醇 $2500 \times 10^4 \text{gal}$ (约 $95 \times 10^6 \text{L}$ )。此外，该公司正在中国建造以稻草和玉米秸秆为原料，年产 $400 \times 10^4 \text{gal}$ (约 $15 \times 10^6 \text{L}$ )乙醇的工厂。美国伊利诺州的Archer Daniels Midland公司是一家超大型的乙醇生产公司，该公司重新启动了北达科他州的瓦尔哈拉乙醇生产厂。BC International公司计划投资9000万美元，建造乙醇生产工厂，年产乙醇 $76 \times 10^6 \text{L}$ ，原料为甘蔗残渣。

酶水解—发酵工艺的难点在于纤维素、半纤维素、木质素紧密地联结在一起，形成致密的三维结构，严重的妨碍水解反应。因此，水解前需要对木质纤维素进行预处理，破坏纤维素—木质素—半纤维素之间的连接，降低纤维素的结晶度，除去木质素或半纤维素并增加纤维素的比表面积，使之适于纤维素酶的作用。目前流行的预处理方法是蒸汽爆破法。如果能模仿反刍动物胃液对植物纤维的强大消化作用，合成出与反刍动物胃液类似的生物酸，或者考察白蚁如何消化木材，分离并且合成其中起关键作用的化合物，则对木质素、纤维素、半纤维素的分离将更加高效且无污染。近年来的研究表明，木质素、纤维素、半纤维素难以有效分离的主要原因不是组成其单体连接键的性质，而是其聚合物的三维结构所导致的空间障碍，使酶蛋白分子难以接近、结合和识别以完成催化反应。因此，研究木质素、半纤维素、纤维素所形成的致密的三维结构与酶催化功能之间的关系，对利用木质纤维素类生物质生产乙醇具有重要意义。

## 6结论

快速热解工艺特点决定该工艺的适用原料是来源于农业、木材加工业的干燥物料。此外，该工艺采用的设备一般是流化床和旋转锥反应器，因此要求物料在几何尺度上不能太大。因此稻壳、木屑、经过充分粉碎的秸秆等小尺度、干燥物料是快速热解工艺的理想原料。由快速热解工艺获得的液体燃料含氧量高，热值较传统化石燃料低，除了直接燃烧外，需要进一步精制处理才能有效利用。如果能够开发出选择性优良快速热解工艺，直接生产出低含氧量，高热值的液体燃料，那么快速热解工艺将具有非常强的竞争力。

具有一定几何尺度的秸秆、棉花壳等农业废弃物，不能用于流化床、旋转锥反应器，但它们略微破碎后可以用于直接液化工艺和超临界萃取工艺。

直接液化对于含水率高的生物质(如藻类)，是有效的转化技术，节省了物料干燥需要的成本，并且能够获得低含氧量，高热值的液体燃料。利用直接液化转化藻类可能是今后的一个研究方向。

超临界萃取需要较高的温度、较大的压力，是其不利因素，但可以通过选择适当的超临界溶剂和合适的催化剂，获得低含氧量，某一类组分较为富集的并且有一定产率的液体燃料，有可能免去进一步的精制处理，节省成本。因此，超临界萃取技术的发展趋势可能是选择性超临界萃取。

生物法转化木质纤维素类生物质制取乙醇正在进入示范性工业生产阶段，但还有许多基础科学问题和工艺技术问题需要进一步研究，目前生产成本较高。但乙醇是优良的液体燃料，利用生物法转化木质纤维素类生物质制取乙醇具有广阔的前景。

我国是农业大国，生物质资源丰富。从我国实际来看，利用农业生产、林业生产、木材加工中废弃的生物质(如稻草、森林废弃物、锯末)和藻类制备液体燃料，补充石油、煤资源的不足，具有非常大的可行性。

从我国实际情况看，采用流化床快速热解稻壳、木屑，利用直接液化工艺转化藻类，利用生物法转化纤维素类生物质制备乙醇，将会具有很大的实际意义，适合在我国推广。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/83934.html>