生物质热解制燃料油及化学品的工艺技术研究进展

杨昌炎[1, 2]，鲁长波[1]，吕雪松[1]，姚建中[1]，林伟刚[1]

(1.中国科学院过程工程研究所多相反应室，北京100080；2.武汉工程大学化工与制药学院湖北省新型反应器与绿色化工重点实验室，湖北武汉430073)

摘要：从生物质热解制液体燃料油(生物油)的收率和品质两方面论述了生物质热解关键技术和热解制备液体燃料工艺。

通过对比分析了传统的生物质快速热解关键技术——热解反应器、加料技术、气-固快速分离技术及热解蒸汽快速冷凝技术的研究现状、难点和不足，并提出了新型生物质快速热解关键技术——旋转筛板热解工艺。同时针对现行生物质热解制燃料油工艺存在的不足，对比分析了4种热解制取燃料油工艺，并提出了汽爆、固态发酵的生化转化与快速热解相结合制取液体燃料的方法。

20世纪以来，大量的化石燃料如煤、石油、天然气被开发利用，导致了温室效应等环境问题。生物质能作为太阳能的一种储存形式，具有可再生性、硫含量低、污染小、分布广、储量大等特点，是一种可持续发展的清洁能源和战略能源。生物质主要包括农林植物、农林废弃物、水生植物、城市生活垃圾等[1-2]。

生物质快速热解技术能将低品位的生物质(热值为12～15MJ/kg)转化成易储存、易运输、收率为60%～75%、热值达16～20MJ/kg的燃料油。随着化石燃料资源的逐渐减少，生物质转化技术[3-4]日益受到广泛关注。快速热解具有超高加热速率(102～104K/s)，很短的气体停留时间(<3s)及适中的裂解温度(400～650°C)，在隔绝空气条件下将使生物质迅速断裂为低分子物质，并使焦炭和不凝气含量降到最低限度，从而最大限度地获得液体产品。

20世纪70年代后，生物质快速热解制取液体燃料和化学品技术取得了巨大进展，但由于其在快速加热、停留时间控制、气固分离、冷凝收集以及工业放大等方面存在技术难点，目前还处在研究、开发及示范阶段。生物质快速热解得到的燃料油，含氧量较高(体积分数35%～45%)、酸性强(pH为2～3)、稳定性较差，其经济性受到一定程度的制约[3, 5]。本文从生物质快速热解相关技术和热解制燃料油工艺两方面来介绍生物质热解技术和工艺方法的研究进展和技术难点，着重介绍新型快速热解反应技术和快速热解制高品质燃料油及化学品工艺，并对今后该技术的发展进行了展望。

1生物质快速热解技术的研究

1.1快速热解技术

自1980年以来，生物质快速热解技术研究取得了巨大进展，相继开发了多种类型的热解反应器和热解技术。快速热解反应技术的核心是热解反应器，不同的热解反应器类型、传热方式、停留时间等在很大程度上决定了热解产物的最终分布。国内外开发出的快速热解反应技术可分为以下几种类型：

机械接触式热解反应技术(如烧蚀热解器、丝网热解器、旋转锥反应器等[6-8])、辐射传热式热解技术[6](如热天平、热辐射热解器等)、真空热解技术[6]、混合式热解技术(如流化床热解器[6, 8-9]、循环流化床热解器[6]、喷动床热解器[10]等)、微波热解技术[11]以及等离子体热解技术[12]等。

机械接触式热解技术的工作原理较简单，有利于工业放大，但该技术中固体颗粒受热的不均匀性及挥发分的顺利析出都会影响热解；辐射传热式热解技术具有较高的传热速率；真空热解技术能使一次裂解产物快速脱离反应区，但存在生物质及其热解产物的辐射吸收差异，导致温度控制较难、二次反应程度加大；混合式热解技术的传热方式主要是

对流传热，传热效率高，反应热解温度相对均匀，一次产物能被迅速带出反应区，但也有气固分离、冷凝收集困难等不足；真空热解技术中由于较高温度下的密封性及运行难度较大，投资成本高，也会受到限制。

要获得高产率液体燃料，一方面要求传热速率快、传热充分；另一方面要求固体颗粒停留时间长，热解油气的停留时间短，从而降低二次反应程度。

这两方面与热解反应器的设计结构和运行方式密切相关。

1.2生物质热解器的加料技术

加料是生物质快速热解技术能否连续、稳定进行的重要环节。生物质具有质量轻、密度小、休止角大、流动性能差等物性，与煤具有截然不同的流化性能，易架桥，难以进料，导致进料不稳定等。目前已开发了多种生物质加料技术，如脉冲加料[13]、流化床加料[13]、柱式加料[13]、螺旋加料[13-15]、喷吹式气力输送加料等方法。

脉冲加料、流化床加料、活塞式加料均会产生物料结块现象，造成管道堵塞，影响后续工序的正常进行。喷吹式气力输送加料料率稳定性好，是实验研究的理想加料方式，但其加料量受载气携带能力的限制。螺旋加料是一种普遍采用的、适于实验室和工业生产规模的加料方式。流化性能差的生物质在螺旋料仓中会产生严重的架桥现象，导致料仓悬料、螺旋槽填充程度不够、出料低、停料等现象，更严重时会出现螺旋反料和系统串气现象；加之生物质的软化温度低，会产生蛟龙出料段结焦而堵塞出料口的现象。

要解决上述生物质加料问题，可以采用螺旋加料和气力输送加料的组合加料方式，这样可将螺旋输出的结团物料迅速吹散送入热解器中；为了克服螺旋密封性能差的问题，可以组合两级螺旋加料，级间可采用气封阀以防串气；另外可以在料仓增设旋转振动装置、增加平衡气和在螺旋出口段设保温装置来保障加料的顺利进行。

1.3气固快速分离技术

影响气固分离效率的因素很多，除固体颗粒粒径外，还与分离器的结构及设计尺寸有关。气固分离技术形式多样，一般采用旋风分离[7-9，13，16]、碳层过滤[17]、陶瓷过滤[18]和丝网过滤[19]。旋风分离器的分离效率一般为80%～90%[13，16]，碳层和丝网等过滤器的分离效率达99%以上[17-19]。

生物质热解产生的热解蒸汽和固体焦、灰离开热解区后必须迅速分开，这样才能有利于生成较高产率和品质的液体产品。这就要求气固分离效率高，分离时间短，将二次反应程度降到最低。单级旋风分离器的分离效率不能达到上述要求(特别对于细灰、焦来讲远远不够)，采用多级旋风分离器虽可提高分离效率，但相应增加了气体停留时间和二次分解、二次反应的机会。使用过滤器可以脱除几个微米大小的灰粒，其分离效率高于旋风分离器，但单纯使用过滤方法，阻力和负荷都会增大。

考虑上述因素，组合旋风分离与颗粒除灰是较好的选择，但必须尽量缩短热解蒸汽的停留时间。浙江大学热能研究所采用的旋风分离器和碳层过滤器[17]组合、中国科学院过程工程研究所开发的弧面锥体气-固快速分离器[20]和旋风分离与丝网过滤器组合[19]均可较好地分离焦、灰，脱灰效率达99%以上。弧面锥体气-固快速分离器与旋风过滤的串联结合具有气体停留时间短，气、固分离效率高等特点，能有效实现热解蒸汽与灰、焦的快速分离。

1.4快速冷凝、捕集技术

为了避免热解蒸汽进一步分解，尽量缩短冷凝时间、加快冷凝效率，气固分离后的热解蒸汽需要快速冷凝，这就要求相关冷凝技术具有快速、高效的传热速率和较低的冷凝温度。这不仅与换热方式、操作条件有关，还与换热介质、热容、材质等有关。快速冷凝的换热形式有直接接触[21]、间接接触[6，22-23]、直接接触与间接接触相结合[19]等。目前热解蒸汽的冷凝大多采用间接式换热[6，22-23]方式，但这种冷凝方式受气体流速、换热介质、冷凝器材质、操作温度和生物油特性等的影响，效率一般不高。

要使生物油回收率高，冷凝技术至关重要，其中温度选择是关键。过低的冷凝温度会使热解液凝结而堵塞管道，影响操作；冷凝温度过高，会使传热速率降低，延长热解蒸汽的停留时间，增加二次分解机会，热解液收率也会降低。

热解蒸汽是由多种化合物组成的复杂混合物，有木质素热解出来的酚、焦油等产物，有纤维素、半纤维素热解出来的糖类、醛、酸等产物。这些热解蒸汽产物的饱和露点均不一样，因此其冷凝温度也不尽相同。一般，焦油类物质在200～300°C时就开始

冷凝，在60～100°C时有较好的流动性，因此第一级冷凝温度可以选择60～100°C，不会造成管道堵塞；而对于小分子醛、酸、水，则选择5～10°C作为第二级冷凝温度较为合适。

考虑到上述因素，要使热解蒸汽快速冷凝、降温，采用多级冷凝的方法可以得到多级油产品，也有利于生物油的回收[20]
，即在第一级冷凝器采用液体直接与气体接触冷凝，也可以采用循环热解油(储油罐中上层清热解油)进行冷凝，其热量通过冷凝介质间接移出。在第二级冷凝器采用深冷的方法，即可得到较高的回收率。

1.5旋转筛板热解反应技术的开发

针对上述几种典型生物质热解技术的不足和快速热解的技术难点，中国科学院过程工程研究所开发了一个新型热解反应器——旋转筛板热解反应器[19]
，结构如图1所示，其核心在于反应区是由多层旋转筛板和静态搅拌桨组成。静态搅拌桨的作用在于混合热砂、物料，并迫使未热解的物料流向下级筛板继续热解。通过调节筛板层数和筛板间距，可调整固体停留时间；筛板的转动降低了生物质颗粒的动态休止角，使得未热解的生物质易于流入下级筛板继续分解。

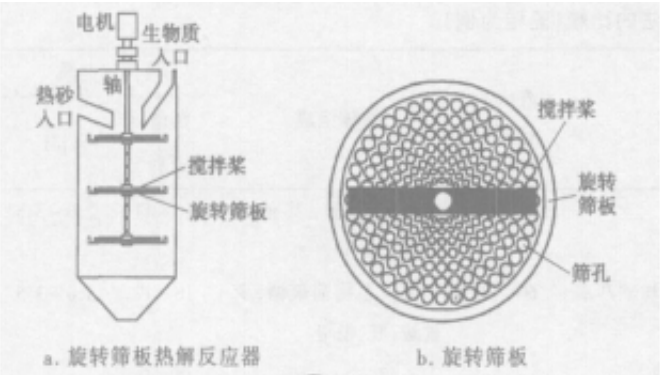
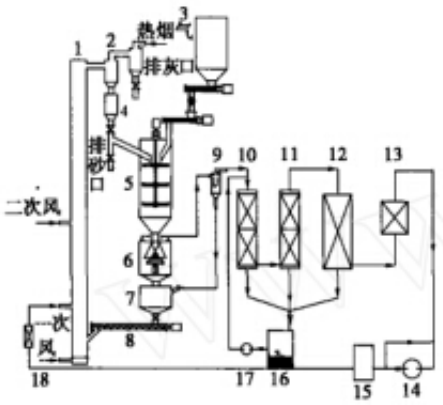


图 1　旋转筛板热解反应器及旋转筛板结构

图2为旋转筛板快速热解工艺流程。来自管燃烧器的热载体与加入的生物质在旋转筛板上密切接触，并在动态搅拌桨作用下迅速混合、分解，产生的蒸汽由蒸汽出口或侧线采出。未完全热解的生物质由筛孔进入下级筛板继续分解。



1—提升管燃烧器；2—旋风分离器；3—加料器；4—热砂仓；5—旋转筛板热解器；6—气固分离器；7—砂焦仓；8—高温螺旋；9—旋风过滤器；10—列管喷淋器；11—深冷器；12—静电捕集器；13—干燥器；14—压缩机；15—气柜；16—储油罐；17—油泵；18—气体流量计

图 2　旋转筛板快速热解工艺流程

热解半焦、砂、热解蒸汽一起进入快速分离器中分离，未分开的细灰再通过旋风过滤器进一步分离，分离出的热解蒸汽在喷淋器(温度为60～100°C)和深冷器(温度为5～10°C)中迅速冷凝，不凝气溶胶再用静电捕集器收集，冷凝的热解液进入储油罐，并由泵循环进入喷淋器直接冷凝热解蒸汽。不凝热解气经压缩、除湿、计量后送入提升管燃烧器中燃烧。

与其他快速热解工艺相比，旋转筛板快速热解工艺具有以下优点：①由于能够延长固体颗粒在反应区内的停留时间，因此增加了生物质的热解转化率；②未采用载气，提高了热解蒸汽冷凝收集效率；③气体停留时间短，气固分离效率高，有利于提高液体产率和品质。

利用旋转筛板热解工艺进行了麦秸初步热解实验，热解反应区内气体停留时间小于2s，固体停留时间约为30s，在450～500°C时挥发分的热解转化率达90%以上，热解油收率达56%。

2生物转化与快速热解结合制液体燃料方法的研究及开发

生物质热解油的产率及品质除受上述热解反应技术因素影响外，还受到生物质组成、灰分等因素的影响[24-25]。快速热解制液体燃料的方法有很多，主要有直接快速热解[12, 26-27]、酸洗预处理和快速热解结合[28]、快速热解与发酵结合[29]等方法。生物质直接热解得到的液体燃料含氧量较高(体积分数35%～45%)、酸性强(pH为2～3)、热值较低(16～18MJ/kg)、稳定性较差。酸洗预处理可脱除灰分，增加了燃料油产率并降低了酸含量，但会增加酸洗后续处理的复杂性、成本和操作费用。热解与发酵结合可获得液体燃料及化学品——左旋葡聚糖、乙醇，但酸水解残渣黏性大，难以加料，其酸水解同样存在预处理与热解结合方法的不足。

中国科学院过程工程研究所开发出了生物转化与快速热解结合的方法制备液体燃料，即将生物质(如秸秆)进行蒸汽汽爆，再经水抽提除去半纤维素，然后将残渣进行固态发酵制得液体燃料乙醇，发酵残余再通过快速热解制得液体燃料，工艺流程如图3所示。半纤维可进行水解得到低木糖、乙醇等产品。

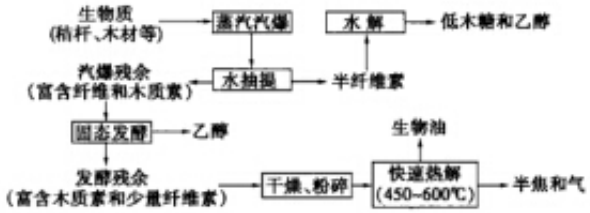


图 3　汽爆、固态发酵处理与快速热解结合工艺流程

表1列出了上述几种方法制备液体燃料的产品收率、组成及热值。生物转化与快速热解结合工艺不仅能充分利用生物质，而且可获得低木糖和乙醇化学品，同时所得的生物油酸含量低(为直接热解得到的生物油酸含量的一半)，C、H含量高，热值为22～24MJ/kg。

表 1　4 种热解工艺方法的比较(麦秸为例)

热解工艺类型	结合方式	目的	液体油收率/ %	液体组成	液体油品质	
					热值/ MJ·kg⁻¹	pH
直接快速热解(包括干燥、粉碎、热解)	直接热解	直接制油	50～65	大量乙酸，其他为醛、醇、酚等	16～17	2.0～3.5
预处理与快速热解结合	酸洗与热解结合	酸洗脱灰，增加油产率	60～70	大量左旋葡聚糖，少量酸、醛、酚等	16～17	3.0～3.5
快速热解与生物发酵集成	先酸洗，再热解，最后发酵	提高乙醇产率	—	乙醇	17～18	
生物转化与快速热解结合	汽爆、固态发酵结合热解	制高品质油，联产乙醇	56	乙醇、高热值液体油	22～24	3.8

3结论

(1)对比分析了热解反应技术、加料技术、气固快速分离技术和快速冷凝技术等生物质快速热解关键技术，提出可行的解决方案。

(2)旋转筛板热解工艺具有固体停留时间可调，气固分离速率快和快速冷凝较完全等特点，能获得较高产率的液体产品。

(3)生物转化与快速热解的有机结合是一种新型的生物质热转化制液体燃料的方法，不仅可使液体产品多元化，而且提高了生物油的品质。它与旋转筛板热解工艺相结合能获得高品质、高产率的液体燃料，是一个有前途的热转化工艺方法。

参考文献

[1]郭艳，魏飞，金涌，等.生物质快速裂解液化技术的进展[J].化工进展，2002，21(8)：13-17.

[2]吴创之，马隆龙.生物质能利用技术[M].北京：化学工业出版社，2003.

[3]OasmaaA，Czernik S.Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils 2 state of the art for the end users[J].Energy and Fuels，1999，13(4)：914-921.

[4]常杰.生物质液化技术的研究进展[J].现代化工，2003，23(9)：13-16，18.

[5]杨昌炎，姚建中，杨学民，等.生物质热解过程中灰分对热解油的影响[C]// 2002 中国生物质能技术研讨会论文集，南京：太阳能学会生物质能专业委员会，2002：136-143.

[6]Bridgwater A V，Peacocke GV C.Fast pyrolysis processes for biomass[J].Renewable and Sustainable Energy Reviews，2000，4(1)：1-73.

[7]刘荣厚，鲁楠.旋转锥反应器生物热裂解工艺过程及实验[J].沈阳农业大学学报，1997，28(4)：307-311.

[8]廖艳芬，王树荣，谭洪，等.生物质热裂解制取液体燃料技术的发展[J].能源工程，2002(2)：1-5.

[9]张素萍，颜涌捷，任铮伟，等.生物质快速裂解液体产物的分析[J].华东理工大学学报：自然科学版，2001，27(6)：666-668.

[10]Aguado R，Olazar M，Jose M， et al.Pyrolysis of sawdust in a conical spouted bed reactor：Y ields and product composition[J].Ind Eng Chem Res，2000，39(6)：1925-1933.

[11]Krieger 2 Brockett B.Microwave pyrolysis of biomass[J].Research on Chemical Intermediates，1994，20(1)：39.

[12]姚福生，易维明，柏雪源，等.生物质快速热解液化技术[J].中国工程科学，2001，3(4)：63-67.

[13]《化学工程手册》编辑委员会.化学工程手册[M]：第 5 册.北京：化学工业出版社，1989.

[14]陈冠益，方梦祥，骆仲泱，等.生物质流化床的试验研究及设计要点[J].热力发电，1999，28(5)：19-23.

[15]伊晓路，张晓东，郭东彦，等.循环流化床螺旋给料器料封装置[J].可再生能源，2004，117(5)：41-43.

[16]邱坤赞，严建华，李晓东，等.下排气方形旋风分离器结构优化及其分离特性的试验研究[J].热能动力工程，1999，14 (3)：193-194，199.

[17]浙江大学.生物质整合式热裂解分级制取液体燃料装置：中国，1390915A[P].2002-06-07.

[18]武威，田贵山，关健.用陶瓷过滤器进行高温煤气除尘技术研究[J].辽宁工程技术大学学报：自然科学版，2000，19 (2)：214 -218.

[19]中国科学院过程工程研究所.汽爆秸秆发酵剩余物热解制备液体燃料的方法及装置：中国，200510011104.3[P].2005-01 -11.

[20]李松庚，林伟刚，姚建中.下行床弧面锥体气固分离装置的分离效率实验[J].过程工程学报，2002，2(1)：12-16.

[21]中国科学技术大学.低成本无污染的生物质液化装置：中国，2504273Y[P].2001-11-01

[22]刘荣厚，陈义良，鲁楠，等.生物质热裂解技术的实验研究[J].农村能源，1999(5)：17-19.

[23]华东理工大学.由生物质水解残渣制备生物油的方法：中国，1385508A[P].2002-05-22.

[24]Hayes R D.Biomass pyrolysis technology and products：A Canadian viewpoint[C]// Soltes J，Milne T A.Pyrolysis oils from biomass，ACS symposium series：376，Washington D C：American Chemical Society，1988：8-15.

[25]Czernik S，Scahill J，DieboldJ.Productionof liquidfuel byfast pyrolysis ofbiomass[J].Journal of Solar Energy Engineering 2 Transactions of the ASME，1995，117(1)：2-6.

[26]姚建中，陈洪章，张均荣，等.玉米秸秆快速热解[J].化工冶金，2000，21(4)：434-437.

[27]Gray M R，Corcoran W H，Gavalas GR.Pyrolysis of a wood 2 derived material effects of moisture and ash content[J].Ind Eng Chem Process Des Dev，1985，24(4)：646-651.

[28]BrownR C，Radlein D，PiskorzJ.Pretreatment processes to increase py 2 rolytic yieldof levoglucosanfrom herbaceousfeedstocks[C]//Bozell J J.ACS Symposium Series：784，Washington D C：American Chemical Soci 2 ety，2001：123-132.

[29]So K S，Brown R C.Economic analysis of selected lignocellulose 2 to 2 ethanol conversion technologies[J].Applied

Biochemistry and Biotech 2 nology， 1999， 77/ 78/79：633-640.

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/84711.html