生物质快速热解技术现状

林木森，蒋剑春

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所，江苏 南京210042)

摘要：生物质能源是可再生能源的重要组成部分，有丰富的资源和低污染的特点，它的开发与利用已成为21世纪研究的重要课题。本文概述了生物质转化利用的方法，并重点阐述了生物质热化学转化法中的快速热解技术，同时综述了国内外快速热解反应器的现状，以度其产物——生物油的收集与特征分析，并提出了我国在快速热解研究方面应采取的有关措施。

生物质是地球上绿色植物通过光合作用获得的各种有机物质，它是以化学方式储存太阳能，也是以可再生形式储存在生物圈的碳。主要包括林业生物质、农业废弃物、水生植物、能源作物、城市垃圾、有机废水和人、畜粪便等。

据统计，世界每年生物质产量约1460亿吨，其中农村每年的生物质产量就有300亿吨，而生物质的利用却仅占世界能源消耗总量的14%，发达国家占3%，发展中国家占35%，是继石油、煤炭、天然气等化石能源之后，当今全球第四大能源。但随着化石能源利用中产生诸如“酸雨”、“温室效应”等环境问题的日益突出，以及化石燃料本身可开采量的逐渐减少，生物质能源凭借其是一种环境友好型能源，及其利用中较低的SO、NO产出和CO净排放量为零等优点，引起了越来越多人的关注。

不言而喻，生物质能源将是未来可持续发展能源体系的重要组成部分，无论是从环境，还是从资源方面考虑，研究生物质能源的转化与利用都是一项迫在眉睫的重大课题。

1生物质转化利用方法

1.1生物法或称为微生物法

生物质(主要是农作物秸秆、粪便、有机废水等)在厌氧条件下发酵制得沼气，主要成分是甲烷；糖类、淀粉类原料水解发酵制取酒精。

1.2化学处理法

生物质中的半纤维素在酸1生条件下加热水解获得重要的化工原料糠醛；利用稻壳生产白炭黑等。

1.3热化学转化法

1.3.1热解 生物质在隔绝或少量氧气的条件下，热解反应获得气体、固体、液体3类产品。近几十年来国外研究开发了快速热解技术，即生物质瞬间热解制取液体燃料油，其得率高达70%以上，是一种很有开发前景的生物质应用技术。

1.3.2液化 分直接液化和间接液化两类，直接液化是生物质在高压设备中，添加适宜的催化剂，反应制得液化油，作为汽车用燃料，或者分离加工成化工用品，这是近年来生物质能利用研究的热点。间接液化是把生物质先气化成气体后，再进一步合成液体产品；或者把生物质中的纤维素、半纤维素水解，然后再发酵制取酒精。

1.3.3气化 生物质在较高的温度(700—900℃)下，与气化剂(如空气、氧气或水蒸气)反应得到小分子可燃气体的过程。目前使用最广泛的是空气作气化剂，产生的气体主要作为燃料使用，可用于锅炉、民用炉灶、发电等场合，也可作为合成甲醇、氨的化工原料。气化技术在国外已实现大规模工业化，主要有气化发电技术，目前我国在此方面已基本完成中试与小规模生产，现正走向大型产业化生产阶段。

1.3.4直接燃烧 生物质在充足氧气的环境下直接燃烧，把化学能转变为热能。近年来还出现了生物质固化成型技术，通过机械加压的方法将分散、无定形生物质转化为一定形状和密度的固体燃料，然后再燃烧。

热化学转化法可用图1表示：

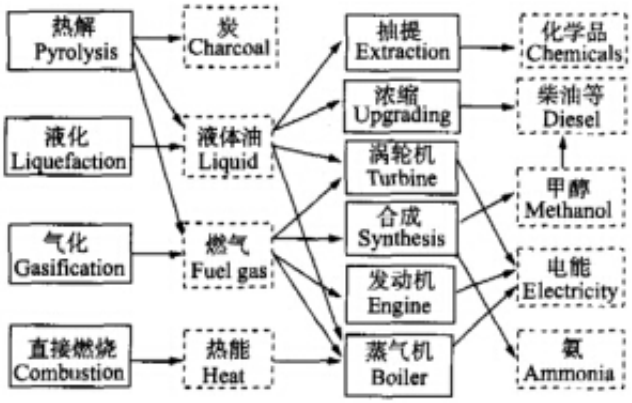


图1　生物质热化学转化方法及产物利用

Fig. 1　Thermochemical conversion of biomass process and products

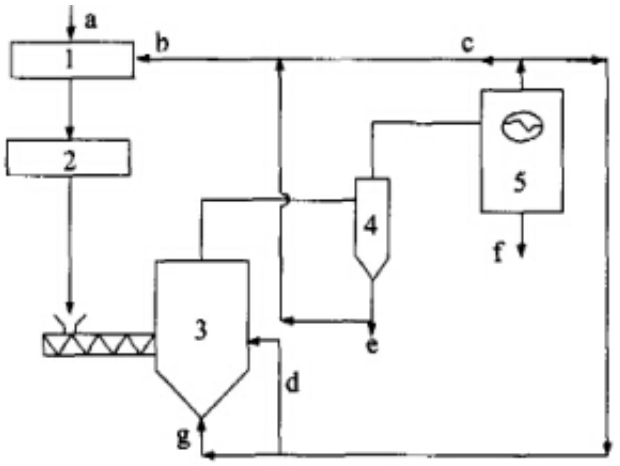
2生物质热解技术

生物质热解分慢速热解和快速热解。慢速热解为生物质在极低的升温速率，温度约400°C以下，反应时间15min～几天，可得到最大限度35%的炭产率，这个过程也称为生物质的炭化。

快速热解为生物质在常压中等温度(约500°C)，
较高的升温速率10^3—10^4
°C/s，蒸汽停留时间1s以内，据文献报道液体生物油的产率最高可达85%，并仅有少量可燃的不凝性气体和炭产生。

本文主要论述生物质快速热解法。

生物质快速热解技术始于20世纪70年代，是一种新型的生物质能源转化技术。它在隔绝空气或少量空气的条件下，采用中等反应温度，很短的蒸汽停留时间，对生物质进行快速的热解过程，再经过骤冷和浓缩，最后得到深棕色的生物油。图2是典型的生物质快速热解工艺图(循环流化床快速热解工艺简图)。



a. 生物质 biomass；b. 干燥气体 drying gas；
c. 热解气体 pyrolysis gas；d. 供热气体 heating gas；
e. 炭 charcoal；f. 生物油 bio-oil；
g. 流化气体 fluidizing gas.
1、干燥器 drier；2. 粉碎机 grinder；
3. 反应器 reactor；4. 旋风分离器 cyclone separator；
5. 冷凝器 condenser

图 2　循环流化床快速热解工艺简图

Fig. 2　Circulating fluidized bed fast pyrolysis process

众所周知，目前生物质气化法是大规模集中处理生物质的主要方式，但也存在气体热值低，不易存贮、输送，小规模设备发电成本高以及上电网困难等问题；而固体燃料直接燃烧存在燃烧不完全，热利用率低，使用场合受限制等缺点。鉴于上述情形，生物质快速热解技术作为一项资源高效利用的新技术逐渐受到重视，已成为国内外众多学者研究的热点课题。因为生物油易于储存和运输，热值约为传统燃料油的一半以上，又可以作为合成化学品的原料，同时产生的少量气、固体产物可以在生产中回收利用。

2.1国外快速热解现状

国际能源署(IEA)组织了加拿大、芬兰、意大利、瑞典、英国及美国的10余个研究小组进行了10余年的研究工作，重点对这一过程发展的潜力、技术、经济可行性以及参与国之间的技术交流进行了协调，并在所发表的报告中得出了十分乐观的结论。欧美从20世纪70年代第一次进行生物质快速热解实验以来，已经形成比较完备的技术设备和工业化系统，表1较详细列出了欧美地区快速热解技术正常运行的反应器。

其中加拿大的Dyna Motive Energy Systems是目前利用生物质快速热解技术实行商业化生产规模最大的企业，其处理量为1500kg／h，生产以树皮、白木树、刨花、甘蔗渣为原料，在隔绝氧气450～500℃条件下，采用鼓泡循环流化床反应器，生物油的产率为60%一75%，炭15%一20%，不凝性气体10%～20%以上均为质量产率。生物油和炭可以作为商业产品出售，而不凝性气体则为循环气体燃烧使用，整个过程无废弃物产生，从而达到原料100%的利用率。

表1 国外快速热解反应器与加热方式（1998年）

Table 1 Fast pyrolysis reactors and heating methods in the world(1998)

开发者 host organization	国家 country	反应器类型 reactor types	生产量(kg/h) capacity	加热方式 heating methods
Union Fenosa Waterloo	西班牙 Spain	流化床 fluid bed	200	丙烷燃烧、热循环气 propane combustion, heated recycle gas
BTG	荷兰 Netherlands	旋转锥反应器 rotating cone	50	反应器壁加热 reactor wall heating
Ensyn	加拿大 Canada	循环流化床 circulating fluidized bed	10,40	床内炭气化后热量传给砂子 in-bed gasification of char to heat sand
Dynamotive	加拿大 Canada	流化床 fluid bed	20,80,1500	热解气、炭、其它生物质产品的燃烧 pyrolysis gas, char, other biomass products combustion
RTI	加拿大 Canada	流化床 fluid bed	3,20	反应器壁加热 reactor wall heating
NREL	USA	涡流烧蚀 ablative vortex	20	反应器壁加热 reactor wall heating
CRES	希腊 Greece	循环流化床 circulating fluidized bed	10	床内炭气化后热量传给砂子 in-bed gasification of char to heat sand
University of Astion	英国 UK	烧蚀盘 ablative plate	5	反应器壁加热 reactor wall heating
BFH/IWC	德国 Germany	流化床 fluid bed	5	热砂子 hot sand

1)表中 BTG：Biomass Technology Group；RTI：Resource Transforms International ltd.；NREL：National Renewable Energy Laboratory；CRES：the Centre for Renewable Energy Sources；BFH：Federal Research Centre for Forestry and Forest Products；IWC：the Institute of for Wood Chemistry and Chemical Technology of Wood。

2.2国内快速热解现状

我国是一个农业大国，生物质资源非常丰富，仅稻草、麦草、蔗渣、芦苇、竹子等非木材纤维年产就超过10亿吨，加上大量的木材加工剩余物，都是取之不尽的能源仓库。

目前我国生物质的利用形式还是以直接燃烧为主，快速热解技术研究在国内尚处于起步阶段，主要的研究情况如下：沈阳农业大学开展了国家科委“八五”重点攻关项目“生物质热裂解液化技术”的研究工作，并与荷兰Twente大学合作，引进生产能力50kg／h的旋转锥型热解反应器，他们在生物质热解过程的实验研究和理论分析方面都做了很有成效的工作；浙江大学、中科院化工冶金研究所、河北环境科学院等近年来也进行了生物质流化床实验的研究，并取得了一定的成果；其中浙江大学于20世纪90年代中期，在国内率先开展了相关的原理性试验研究，最早使用GC—MS联用技术定量分析了生物油的主要组分，得到了各个运行参数对生物油产率及组成的影响程度；山东工程学院于1999年成功开发了等离子体快速加热生物质热解技术，并首次在国内利用实验室设备热解玉米秸粉，制出了生物油加。

表2列举了近几年来我国研究的几种主要反应器，其中流化床反应器由于其运行简单、结构紧凑、适合放大而得到越来越多的重视。

表2 国内生物质快速热解的设备概况

Table 2 Fast pyrolysis reactors in China

发开单位 host organization	反应器类型 reactor types	生产能力或尺寸 capacity or reactor size
沈阳农业大学 Shenyang Agricultural University	旋转锥型反应器 rotating cone	50 kg/h
上海理工大学 University of Shanghai for Science and Technology	旋转锥型反应器 rotating cone	10 kg/h
哈尔滨工业大学 Harbin Institute of Technology	流化床 fluid bed	内径 internal diameter 32mm，高 high 600mm
浙江大学 Zhejiang University	流化床 fluid bed	5 kg/h
沈阳农业大学 Shenyang Agricultural University	流化床 fluid bed	5 kg/h
中科院广州能源所 Guangzhou Institute of Energy Conversion，CAS	流化床 fluid bed	5 kg/h
上海理工大学 University of Shanghai for Science and Technology	流化床 fluid bed	5 kg/h
华东理工大学 East China University of Science and Technology	流化床 fluid bed	5 kg/h
浙江大学 Zhejiang University	流化床 fluid bed	20 kg/h
山东理工大学 Shandong University of Technology	流化床 fluid bed	50 kg/h
河南农业大学 Henan Agricultural University	平行反应管 parallel tube	少量 few
浙江大学 Zhejiang University	固定床 fixed bed	直径 diameter 75mm，长 long 200mm
浙江大学 Zhejiang University	回转窑 rotative stove	4.5 L/time
清华大学 Tsinghua University	热分解器 pyrolysis apparatus	无报道 no report

3快速热解产物的收集与特征分析

3.1液体产物收集

生物厨陕速热解目的是为了提高液体产物的得率，采用反应温度约500°C，蒸汽停留时间1s以内，对热蒸汽采取二级或多级冷凝器骤冷方法处理，有效地减少了蒸汽的二次裂解。但液体产物的收集一直以来是整个热解过程运行中最困难的部分，目前还没有一种非常有效的收集装置。快速热解产生的蒸汽与香烟的烟雾相似，一般的收集设备对其的捕获效率都不高。在较大规模的反应系统中，采用与冷液体接触的方式进行冷凝收集，可得到大部分的液体产物。现今的收集装置一般选用与原料、反应器、产品相配的设备。而在炭的分离方面，采用过滤的方式，分离经旋风分离器带入的炭，从而能有效地减少因炭的催化作用带来的二次裂解。

3.2液体产物特征分析

生物质快速热解产物主要是液体生物油，其中仅有少量的气体、固体产物。气体包括CO、CO_2、H_2、CH_4及部分小分子质量的烃，可在生产过程中回收循环利用；固体主要是炭及少量灰分，炭可燃烧作为热解用的热源，也可加工成活性炭等。而热解制得的生物油特征为：深棕色液体，热值约22MJ／kg，约为传统燃料油的一半以上，组成成分非常复杂，是醇、醛、酮、酸和烯烃低聚物的混合物，含氧量较高35%～40%，是一种极性物质，化学稳定性较差，有腐蚀性，作为高品位的能源应用存在一定的问题，需要对其进行精制处理，方法主要有两种：1)加氢催化；2)催化裂解(如沸石改性)。

但目前加氢催化需要消耗大量的氢气来除去生物油中的氧，成本较高不易产业化生产；而催化裂解则缺少一种高效的催化剂生物油的含水率20%一25%，水来自于原料本身和热解反应中产生的水，有一定的流动性，粘度变化范围较大，30—200mPa·s不等，密度约为1.2g／cm，pH值2.0～4.0。以杨木屑、云杉木屑、高粱渣、小麦壳、向日葵壳等原料进行快速热解实验，其结果如表3所示。用GC—MS联用系统对液体产物进行了成分分析，表明产物中乙醇醛、左旋葡聚糖、甲酸、乙酸、羟基丙酮等含量较高，是产物中主要的有机成分，而其它有关文献报道表明产物中还有少量的糠醛及其衍生物等。

表3 不同原料快速热解产物分析[1)]（蒸汽停留时间0.4～0.5 s）

Table 3 Fast pyrolysis product analysis from different biomass (0.4～0.5s residence time)

分析结果 Analytical results	杨木屑 Poplar sawdust	云杉木屑 Spruce sawdust	高粱渣 Sorghum bagasse	麦壳 Wheat chaff	向日葵壳 Sunflower hulls
含水率 moisture（%）	4.6	7.0	10.1	6.9	11.1
灰分 ash（%/原料干重）	0.46	0.5	9.2	22.5	4.0
最大颗粒粒度 max particle size（mm）	1.0	1.0	0.5	1.0	1.0
产率 yield（wt%）					
气体 gas	11.0	11.0	11.7	15.9	19.5
炭 charcoal	11.8	12.2	13.4	17.6	23.2
反应产生水 water（reaction product）	10.7	11.6	10.6	15.7	9.8
液体油 liquid	66.2	66.5	58.8	51.0	46.3
液体油的组成成分及产率（%/原料干重） liquid composition and yield					
乙醇醛 hydroxyacetaldehyde	10.0	7.7	7.2	6.5	0.8
左旋葡聚糖 levoglucosan	3.0	4.0	1.7	2.0	0.3
甲酸/甲醛 formic acid/formaldehyde	3.1	7.2	2.7	1.3	0.0
乙酸 acetic acid	5.4	3.9	2.3	6.1	2.1
羟基丙酮 hydroxyl propanone	1.4	1.2	1.5	3.2	1.2
纤维二糖 cellobiosan	1.3	2.5	0.4	0.4	0.1
沉淀物 pyrolytic lignin[2)]	16.2	20.6	15.1	15.1	38.4

1）杨木屑、云杉木屑、高粱渣、麦壳、向日葵壳的热解温度分别为：504、500、510、515、500℃ The pyrolytic temperature of poplar sawdust, spruce sawdust, sorghum bagasse, wheat chaff and sunflower hulls is 504, 500, 510, 515, 500℃ respectively.

2）沉淀物主要为苯酚、苯甲酚等酚类化合物。The pyrolytic lignin is mainly made up of phenol, cresol and other phenolic compounds.

4我国应采取的措施

目前，随着化石燃料的日益枯竭，生物质的开发与利用已成为世界各国的共识，快速热解处理生物质不仅可以得到液体燃料生物油，取代传统能源直接应用，还可作为其它化学品的合成原料，美、日、欧等发达国家和地区已采取各种措施，加大快速热解在生物质利用方面的研究。而我国在此方面还刚刚起步，技术与理论研究都远远落后于发达国家，因此迫切需要加大对生物质能源的开发利用研究。我国现阶段解决问题的关键是研究出一条符合我国国情、具有独立知识产权的适用技术，并需采取以下措施。

4.1生物质属于高分子原料，组成成分差异很大，快速热解产物成分极其复杂，目前国内外对快速热解的机理还没有达成共识，热解机理的研究还需进一步深入，特别是研究原料种类对热解产物得率的影响，从而开发出高效的生产工艺，提高产物的得率。

4.2在快速热解产物的分析方面，仍需进行大量的探索，寻找最优的分析条件，同时加快研究生物油的精制工艺，如开发性能好、转化效率高、结焦率低的催化裂解精制反应的催化剂，提高生物油的品位和质量，从而使其能够成为真正的石油替代品。

4.3降低费用，增加生物质能与一次能源的竞争力。从我国的国情来看，劳动力和原料的价格低廉，要实行产业化生产基建投资资本是最大的费用，所以首先要在技术设备的系统设计和制造上有所创新和改进，以求降低整个生产的投资资本。

4.4欧美等国在可再生能源的利用上已采取了财政与税收的优惠政策，我国应借鉴欧美等国的措施，加大生物质能的开发研究的投入，对快速热解技术应提供政策和信贷的资助。

4.5我国生物质快速热解制取生物油技术应着重在流化床反应器和循环流化床反应器上深入研究。

5结语

生物质快速热解是一个复杂的、包含有多个一次、二次或多次热解和热裂解反应的过程。其获得的液、固、气相产物的得率和组成受原料和热解条件的影响很大。生物油的含氧量较高，稳定性较差，成分极其复杂，热值低等因素制

约了其应用。提高热解产物的得率，加大生物油的加工精制及反应系统整体效率的优化，将是未来研究的重点。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/85597.html