

生物质热解液化制备生物油技术研究进展

路冉冉¹，商辉¹，李军²

(1.中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室，北京102249；2.中国石油规划总院，北京100083)

摘要：介绍了国内外生物质热解液化工艺、主要反应器及其应用现状；简述了生物质催化热解、生物质与煤共热解液化、微波生物质热解、热等离子体生物质热解几种新型热解工艺；并对目前生物质热解动力学研究进行了总结；对未来生物质热解液化技术的研究进行了展望。

能源是社会经济发展和人类赖以生存的基础，当前社会的主要能源是化石能源，属不可再生资源。

同时，化石能源的迅速消耗造成生态环境不断恶化，排放的温室气体导致全球气候变化，严重威胁人类社会的可持续发展。从能源发展和环境保护角度来看，寻找一种新型可再生的清洁能源已迫在眉睫。生物质能是以化学能形式储存的太阳能，具有分布广泛、可再生和无污染等特点，它的高效转换和清洁利用受到广泛重视。

但是从自然界直接获得的生物质能量密度低，直接利用有很多缺点，如：燃烧效率低，需要寻求更为有效的方式加以利用。生物质的利用技术主要包括生物转化技术和热化学转化技术，热化学转化包括直接燃烧、气化和热解液化技术，其中热解液化技术将生物质转化成液体生物油加以利用，是开发利用生物质能有效途径之一。该技术所得油品基本上不含硫、氮和金属成分，是一种绿色燃料，生产过程在常压、中温下进行，工艺简单，装置容易小型化，液体产品便于运输和存储。因此，在生物质转化的高新技术中，生物质热解液化技术受到广泛重视。

1 生物质热解液化技术概述

生物质热解指生物质在隔绝氧气或有少量氧气的条件下，采用高加热速率、短产物停留时间及适中的裂解温度，使生物质中的有机高聚物分子迅速断裂为短链分子，最终生成焦炭、生物油和不可凝气体的过程。生物质快速热解技术将低品位的生物质(热值大约12~15MJ/kg)转化成易储存、易运输、能量密度高的燃料油(热值高达20~22MJ/kg)。该技术具有明显的优点：1)热解产物为燃气、生物油和焦炭，并可根据不同需要改变产物收率加以利用；2)环境污染小，生物质在无氧或缺氧的条件下热解时， NO_x 、 SO_x 等污染物排放少，且热解烟气中灰量小；3)生物质中的重金属等有害成分大部分被固定在焦炭中，可以从中回收金属，进一步减少环境污染；4)热解可以处理不适于焚烧的生物质，如医疗垃圾等。

2 生物质热解液化工艺

2.1 工艺流程

生物质热解液化包括物料的干燥、粉碎、热裂解、产物焦炭和灰分的分离、气态生物油的冷却及其收集。为了减少裂解原料中水分被带到生物油中，需要对原料进行干燥，一般要求物料的含水量在10%以下。为了达到很高的升温速率，要求进料颗粒要小于一定的尺寸，不同的反应器对生物质尺寸的要求也不同。热裂解技术要求反应器具有很高的加热速率、热传递速率、严格控制的温度以及热裂解挥发分的快速冷却，这样有利于增加生物油的产率。灰分留在焦炭中，在二次反应中起催化作用，使产生的生物油不稳定，必须予以分离。挥发分产生到冷凝的时间和温度对液体产物的产量和组成有很大影响，停留时间越长，二次反应的可能性越大，为保证生物油产率，需要迅速冷凝挥发产物。此外，热解液化工艺的设计除需要保证反应工艺的严格控制外，还应在生物油收集过程中避免生物油中重组分的冷凝造成堵塞。

2.2 反应器

反应器是生物质快速热解液化工艺技术的核心，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，因此反应器类型的选择和加热方式是各种技术路线的关键。目前国内外达到工业示范规模的生物质热解液化反应器主要有流化床、循环流化床、烧蚀、旋转锥、引流床和真空移动床反应器等。

2.2.1 流化床反应器 流化床反应器是利用反应器底部的常规沸腾床物料燃烧获得的热量加热砂子，加热的砂子随着高温气体进入反应器与生物质混合并传递热量给生物质，生物质获得热量后发生热裂解反应。流化床反应器设备小巧，具有较高的传热速率和一致的床层温度，气相停留时间短，防止热解蒸气的二次裂解，有利于提高生物油产量。M

anuel等研究了在流化床反应器中澳洲小桉树的热解情况,结果表明温度在470~475e时生物油可以得到最大产率,进料颗粒的大小会影响生物油的含氧量。Akwas等研究了紫花苜蓿秸秆在流化床反应器中快速热解过程,得到的生物油含氧量较低,具有更高的燃烧值。刘荣厚等以榆木木屑为原料,在自制的流化床反应器上,进行了快速热裂解主要工艺参数优化试验,对产生的生物油成分GC-MS分析表明,最优工艺参数组合为热裂解温度500e、气相滞留时间0.8s、物料粒径0.180mm,此时生物油最大产率为46.3%。

2.2.2循环流化床反应器 循环流化床反应器同流化床反应器一样,具有高的传热速率和短暂的生物质停留时间,是生物质快速热解液化反应器的另一种理想选择。加拿大国际能源转换有限公司(RTI)建立的生物质流化床热解技术示范工程,美国可再生燃料技术生产商Ensyn公司已广泛应用循环流化床反应器热解生物质生产生物油。Velden等模拟了循环流化床反应器的快速热解过程,结果表明最佳的反应温度为500~510e,生物油的产率可以达到60%~70%。

2.2.3烧蚀反应器 烧蚀反应器很多工作均由美国国家可再生能源实验室(NREL)和法国国家研究中心化学工程实验室(CNRS)公司完成。通过外界提供高压,生物质颗粒以相对于反应器较高的速率(>1.2m/s)移动并热解,生物质是由叶片压入到金属表面,此反应器不受物料颗粒大小和传热速率的影响,但受加热速率的制约。L d 对烧蚀反应器的性能进行研究,从烧蚀厚度值、速度、产品等方面比较了接触型和辐射型烧蚀反应器,指出了各自的优缺点,利于进一步提高反应性能。Bridgwater对该技术进行了进一步的优化,使其可以应用在更大规模的生产中。

2.2.4旋转锥反应器 旋转锥反应器是由荷兰Twente大学发明研制,采用离心力来移动生物质,生物质颗粒与过量的惰性热载体同时进入旋转锥反应器的底部,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,而生成的焦炭和沙子被送入燃烧器中燃烧,从而使载体沙子得到一定预热。L d 等研究在627~710e的温度条件下旋转锥反应器对不同原料的生物油产率,最佳的生物油产率为74%。李滨自主研制出了KR-200A型旋转锥式生物质闪速热解液化制油新装置,对4种生物质进行热解液化实验,生物质的加工能力183.7kg/h,生物燃油的得率可达75.3%,生物质能量转化率可达75.7%,所得生物油用燃烧器喷燃,效果良好,可用作燃油锅炉燃料。

2.3几种新型热解工艺

目前,为了提高生物质热转化率和生物油的收率,研究者开发了几种新型热解工艺,包括催化热解、生物质与煤共热解液化、微波生物质热解、热等离子体生物质热解等。

2.3.1生物质催化热解 催化热解是在循环流化床反应器或固定床反应器的基础上结合一个催化反应器,在催化剂的作用下,生物质快速热解形成高温蒸气。催化剂能够降低生物质热解活化能,增加生物质分子快速热解过程中的断裂部位,降低了焦炭形成几率,增加了生物油产率。选择合理的催化剂有利于提高生物油产率,是催化裂解反应的重点和关键。催化剂种类繁多,其中沸石分子筛应用较广,但极易结焦,目前已开发出不少催化剂(如H-ZSM-5、ReUSY等)来降低其结焦率,提高生物油产率。

Chen等考察了8种无机添加剂(NaOH、Na₂CO₃、Na₂SO₃、NaCl、TiO₂、H-ZSM-5、H₃PO₄、Fe₂(SO₄)₃)对松木木屑热解产品的影响

,实验表明,反应温度480e时,8种无机

添加剂都明显减少了气体产物总量;H₃PO₄等降低CH₄和CO₂

的产量,增加氢气产量;4种钠盐都使乙缩醛含量增加。Adisak等研究了催化剂对木薯热解反应的影响,实验表明,分子筛、亚铬酸铜等催化剂可以大大减少含氧的木质素衍生物;ZSM-5、Criterion-534和A-IMSU-F增加了芳香化合物和酚类化合物含量;ZSM-5和AIMSU-F分子筛明显增加甲酸和乙酸含量。

2.3.2生物质与煤共热解 液化生物质与煤共热解液化是利用生物质的富氢将氢传递给煤分子使煤得到液化,生物质的物理和化学性质发生了很大变化,研究表明煤与生物质共液化对液体产品收率和产品性质具有积极影响。白鲁刚等进行了煤与生物质加氢共热解液化试验,同时选硫铁矿为催化剂,有效降低共液化反应的苛刻度,在300~400e能明显提高生物质转化率和油品产率,反应温度350e时,油品产率最高可增加18%。陈吟颖运用固定床反应器共热解不同比例生物质与煤的实验表明热解过程中相互作用明显,当生物质掺混比例为20%与褐煤共热解时,半焦产率为生物质单独热解的2.1倍,焦油产率相应降低;共热解使气体热值增加,与褐煤共热解时,得到的共热解气热值基本接近褐煤单独热解气的热值,高于生物质单独热解气的热值。

2.3.3微波生物质热解 生物质的微波热解是利用微波辐射在无氧或缺氧条件下切断生物质大分子中的化学键,使之转变为较小分子的复杂化学过程,包含分子键断裂、异构化和小分子的聚合等反应,较常规加热效率更高。2001年,

Miura等研究了纤维素材料和木块的微波热解,得出焦油的主要成分是左旋葡聚糖,纤维素含量越高的原料产生的左旋葡聚糖越多;证明了微波加热较常规加热二次反应少,有利于生物油产量增加。商辉等利用微波热裂解的方法将木屑转化为生物油,研究发现单模谐振腔比多模谐振腔更有助于生物质的快速热解;孔隙中的水分是微波热解生物质的主要因素,可以提高加热速率;生物质热解在微波加热与传统加热下的最大差别在于前者是由里及外的加热,可以减少二次反应的发生,提高生物油的收率和质量。微波加热与催化剂同时使用,可以相互促进提高产物选择性和加快反应进行,Wan等研究了在微波热解玉米秸秆和山杨木过程中几种无机催化剂对产物选择性的影响,实验表明KAc等抑制了气体和焦炭的产生,显著提高了生物油的产量;催化剂作为热点吸收微波,进一步加速了反应的进行。

2.3.4热等离子体生物质热解 等离子体加热具有温度调节容易、射流速率可调的优点,特别适用深入研究生物质快速热解液化的技术参数。易维明等利用等离子体射流技术进行快速热解液化玉米秸秆粉的初步试验,在出口温度为400~430e时得到生物油收率为50%;对生物油成分分析,乙酸绝对含量高达26%。李志合等设计了一种以等离子体为主加热热源,同时配合热电阻丝保温的新型流化床反应器。对玉米秸秆粉末的热解实验表明,生物油产率随温度升高先增大后减小,在477e左右液体产率最高。修双宁等利用等离子体加热生物质快速热解玉米秸秆粉末,对热解动力学研究,实验值和模型计算预测值有很好的吻合性,所得的模型和相应的动力学参数具有广泛适用性。

3 生物质热解液化动力学研究

生物质热解液化动力学主要研究热解反应过程中温度、升温速率、反应时间等参数与物料转化率之间的关系,通过动力学分析可深入了解反应机理,预测反应速率,以及反应进行的难易程度。温度是一个重要的影响因素,它对产物组分含量、产率等都有很大的影响。升温速率一般对热解有正反两方面的影响,升温速率增加,物料颗粒达到热解所需温度的响应时间变短,有利于热解;但同时颗粒内外的温差变大,由于传热滞后效应会影响内部热解的进行。除以上几个主要影响因素外,在热解过程中,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。

早期生物质快速热解动力学计算时,一般都采用一步反应模型来描述热解过程,认为生物质热裂解主要生成炭和挥发分两种产物,并且生物质的挥发分分析规律满足Arrhenius反应方程。随着研究的深入,为了更准确的描述生物质的热解挥发特性以满足研究的需要,在一步反应模型的基础上提出其它反应模型。Tsamba等利用热重法进行椰壳和腰果壳的热解动力学研究,发现在失重曲线出现半纤维素和纤维素两个峰值;且活化能在升温速率为10和20e/min时,分别为130~174和180~216kJ/mo。Velden等运用TGA和DSA研究方法确定热解反应动力学参数,对于大多数生物质而言,一级反应速率常数大于0.5s⁻¹,反应热在207~434kJ/mol。

与国外研究相比,国内在闪速热解机理方面研究较少,李志合等以等离子体为热源,对稻壳等进行了闪速热解挥发试验,根据不同加热温度和挥发时间下的热解挥发数据计算出了Arrhenius一级反应动力学模型的表现频率因子和表现活化能参数的值,表明同一种生物质的热解动力学参数不随工况发生变化,不同生物质的表现频率因子和表现活化能不同,试验数据与模型具有很好的吻合性。杜海清采用热失重分析法对4种木质类生物质(松树、杨树、椴树和白桦)研究表明,热解反应为一级反应,4种样品的峰值温度均随升温速率的增大而升高,活化能E和指前因子A随着升温速率的增大而增大;升温速率加倍时,最大失重速率随之加倍。催化剂的加入影响了热解反应历程,催化剂含量增加,活化能呈现出递减的趋势,活化能降低的幅度为3.8~7kJ/mo。Lu等运用C-R方法分析热解动力学参数,证明热解并非简单的一级反应,生物质非线性衰减的反应机理可以用三个连续方程表示,即:一维扩散反应(Friedman自由扩散模型),一级表面反应和二维扩散反应,利用该反应机理,可以确定动力学参数和反应方程。

虽然研究者们根据自己的实验结果和推算,建立了各种热解反应动力学模型,但这些模型在来源和形式上差别很大,而且大部分模型都是在热重仪慢速热解的实验基础上提出的,是否对生物质在快速加热条件下的热裂解有效需要进一步验证,生物质热解动力学仍没有公认的理论。因此,对模型建立、理论分析和实验验证手段的研究等仍需进行大量的研究。

4 展望

生物质热解液化技术是生物质能源利用较为有效的途径之一。其存在和发展的重要意义不仅仅局限在能提供高利用价值的液体燃料,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,因此该技术具有广泛的应用前景。

在欧美等发达国家,生物质热解液化已经得到广泛的工业应用,并取得了一定的经济效益。欧洲在1995年专门成立了一个PyNE(Pyrolysis Network for Europe)组织,2001年成立了GasNet组织,在快速热解液化技术的开发以及生物油的利用方面做了大量富有成效的工作。2009年6月,芬兰综合林产品公司斯道拉恩索集团(StoraEnso)和耐思特石油公司(

NesteOil)在瓦尔考斯建造的生物燃料示范工厂落成，该厂将林业废料进行液化，流程单元涵盖：生物质干燥、气化、气体净化以及Fischer-Tropsch催化剂测试等阶段。与发达国家相比，我国生物质热解液化技术方面的研究起步较晚，但是近几年也得到迅速发展，2008年3月，国内首创的产业化设备YNP-1000A生物质热解液化装置达到国际先进水平。

2009年6月，安徽易能生物能源有限公司自主研发的YNP-1000B型生物质炼油设备在山东滨州投产，生物油的产业化进入了实质性阶段。

生物质热解液体燃料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；此外，生物油中含有许多常规化工合成路线难以得到的成分。当前，生物质热解液化技术工业应用应以生产化学产品和高附加值物质为主；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会更具有竞争性，同时生物油的利用可大大减少SO_x、NO_x以及CO₂的排放，综合效益更显著。基于我国生物质资源丰富，石油资源匮乏的国情，我国应该加大投入力度，研究符合我国国情、具有独立知识产权的热解液化技术，加强对各种热解机理的研究和新型热解工艺以及高效反应器的开发，同时，进一步加强生物油精制升级的研究，提高生物油的质量，对生物油进行分类使用，使之应用范围更广，增加市场竞争力。

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，虽然当今生物质快速热解液化技术已经取得了较大的进展，但是仍然存在一定的不足，今后研究主要集中在以下方面：1)寻求合适的原料，降低成本，提高生物油产率；2)开发更经济高效的转化技术和反应器；3)加强反应机理的研究；4)改善生物油的性能；5)建立一个针对不同用途的生物油品质的评定标准。生物油作为燃料应用还存在着技术和经济性上的限制，但是受能源危机等因素的驱使，生物油升级精制后代替化石燃料将会有良好的发展趋势和应用前景，生物质能作为可再生的洁净能源其开发利用已势在必行。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/87444.html>