

生物质转化为高品位液体燃料的研究进展

顾吉青，金保升，仲兆平，肖军

(东南大学能源与环境学院，南京210096)

摘要：在分析国内外发展现状的基础上，总结了国内外相关的工艺类型和反应装置，提出了通过生物质气化合成甲醇、二甲醚和生物质热解液化制油这两条工艺途径制取液体燃料时存在的问题，及可能的解决方案，对发展生物质转化为液体燃料技术有指导意义。

随着我国汽车保有量的快速增长，成品油需求日益旺盛，预计到2020年，我国的石油供需缺口为2.7亿t，石油进口依存度将近60%，这对我国的能源安全形成巨大挑战。因此开发一种可再生的、可循环使用的新能源迫在眉睫。通过将生物质转化为高品位液体燃料，部分替代煤炭、石油和天然气等燃料，对于增加农民收入，减少温室气体的排放，保障我国未来能源安全都具有极其重要的意义。生物质转化为高品位液体燃料有两条转化途径：一是生物质催化气化合成甲醇、二甲醚；二是生物质热解液化制生物油。

1 生物质气化合成甲醇/二甲醚

1.1 技术简介

生物质气化合成甲醇/二甲醚流程主要包括：

原料的破碎和干燥预处理；气化炉中气化，生产粗合成气；气体净化除去粉尘、焦油和其它污染物；合成气化学当量比调整；甲醇或二甲醚（DME）合成及精制。为了提高整个系统的效率，降低产品的成本，经常还利用以上过程中产生的余热、废气等实现热电联供。

1.2 国外该技术研究现状

美国能源部可再生能源研究室的PhilipsVD，KinoshitaCM，NeillDR，TakahashiPK在夏威夷中试实验生产中，以甘蔗渣为原料，使用循环流化床反应器，在10MPa、850℃下进行甲醇合成实验研究，甲醇产率为每吨甘蔗渣生产570kg甲醇，估计甲醇成本为每升0.22美元。

德国太阳能与氢研究中心的SpechtM，BandiA，BaumgartF，MurrayCN和GretzJ 1998年在第四届国际温室气体控制技术会议上发表了题为“synthesis of methanol from biomass/CO₂ resources”的文章，他们将生物质在循环流化床中裂解，加氢气化催化合成甲醇，氢的添加使得生物质中包含的碳几乎完全利用，甲醇生产速率提高，CO₂去除需较少的投资强度，但由于非常低的碳转化率(约20%)，使得甲醇生产成本变得很高，一种可接受的选择是通过添加电解氢而部分弥补碳过剩。

土耳其的DemirbasAyhan以木材锯末为原料，在循环流化床反应器中，进行热化学转化制甲醇、丙酮、乙酸等化工原料的合成气试验，获得了中热值的甲醇合成气。

由于生物质热解气化的原料、供应产品、需求等情况差别较大，因此，许多研究机构针对不同用途采用了相应的研究路线，并在世界各地成功运行。目前国外生物质热解气化选用的原料主要有甘蔗渣，白杨木屑，稻草球，松树皮，微藻类生物质，稻壳，木片；主要的工艺路线有热解气化催化氧化，空气气化催化氧化，氧气催化氧化，氧气及水蒸气气化催化氧化，水蒸气气化催化氧化，热氢气化催化氧化；主要的反应装置有固定床反应器，流化床反应器，加压流化床反应器，循环流化床反应器。

1.3 国内该技术研究现状

在生物质气化成液体燃料方面，我国与国际先进水平存在较大差距。国外基础研究和技术开发已基本完成，但我国生物质气化研究目前主要停留在气体生产阶段，深入研究较少。

中科院广州能源研究所的常杰等，对生物质气化制甲醇的关键技术和可行性进行了分析，提出了适合我国国情的技术路线；在高压微型反应装置上进行了生物质合成气合成甲醇的实验研究。东南大学的肖军等以秸秆为研究对象，利

用AspenPlus软件建立了串行流化床稻秸气化制取富氢气体合成甲醇的模型，研究了不同反应条件包括气化温度、气化压力、水蒸气与生物质（稻秸）的配比、液化温度以及液化压力对甲醇产率的影响。得出对于以制甲醇为目的的串行流化床稻秸气化系统，气化温度建议在750 左右，气化压力尽量接近常压，S/B在0.4~0.5范围内为佳，液化温度建议控制在220~240 ，液化压力选取5MPa；在此最佳工况下，每千克的稻秸可以获得11.97mol的最大甲醇产量。

2 生物质热解液化制油

2.1 技术简介

生物质热解指生物质在完全没有氧或缺氧的条件下热解，最终生成液态生物油、可燃气体和焦炭的过程，同时也是利用热能切断生物质大分子键，使之转变为小分子物质的过程。生物质热解液化技术是指在450~600 左右，103~104 K/s的高加热速率和小于2s的极短气体停留时间下，将生物质直接热解，且快速冷却其产物，使中间液态产物分子在进一步断裂生成气体之前冷凝，从而得到高产量生物油的过程。

以流化床反应器为例，一般工艺流程包括原料的预处理、热解以及热解产物的分离与收集。

2.2 国外生物质热解反应器的研究现状

反应器是生物质进行热解的重要装置，是目前国内外关注的焦点。表1列出了国外生物质热解液化的主要反应器类型及主要研发机构。

表 1 国外生物质热解液化反应器的类型

反应器类型	研究机构
流化床	NREL、Aston 大学、Dynamotive、Hambury 大学、INETI、IWC、Leeds 大学、RTI、UEF
循环流化床	CRES、ENEL、CPERI、VTT、Wellman、ENSYN
旋转锥	Twente 大学、BTG
烧蚀反应器	NREL、Pytec、Aston
引流床	GTRI、Egemin
输送床	ENSYN(at ENEL, RED Arrow, VTT)
真空移动床	Pyrovac、Laval 大学

Garcia-PerezM等研究了在流化床反应器中澳洲小桉树的热解情况，结果表明当温度在470~475 时可以得到最大产率的生物油，同时进料颗粒的大小会影响生物油的含水量。VeldenMV等模拟了循环流化床反应器的快速热解过程，结果显示最佳的反应速率常数为0.5s⁻¹，最佳的反应温度为500~510 ，在此条件下生物油的产率可以达到60%~70%，这些数据与实际结果相一致。DamartzisT等模拟了在烧蚀反应器中橄榄壳在600 温度下的快速热解情况，得到的结果与实验数据具有较好的一致性。还研究在627~710 的温度条件下旋转锥反应器对不同原料的生物油产率，其中，最佳的生物油产率为74%，焦炭和不凝气的产率分别为10%和16%。VisentinV等利用引流反应器研究生物质的热解反应，考察了不同热解条件对生物油组成的影响，得出最佳的温度为500~550 ，停留时间为50ms，生物质颗粒的大小为90 μm。Roy研究小组的Garcia-Perez等采用软木质树皮(SWBR)和富含纤维的硬木质(HWRF)两种生物质原料进行真空热解，旨在研究不同组成的生物质经真空热解后所得生物油的组成和性质与原料组成之间的关系。

2.3 国内生物质热解液化反应器的研究现状

我国在生物质热解液化方面的研究起步较晚，近年来，一批高校都开展了这方面的研究工作，并取得了一定的成绩。详见表2。

表 2 国内生物质热解液化反应器研究现状

反应器类型	主持研发机构	规模或尺寸	文献发表时间
流化床	中科院化工冶金研究所	内径 90 mm,高 2 000 mm	1999
流化床	沈阳农业大学	1kg/h	2000
流化床	中科院广州能源研究所	5kg/h	2003
流化床	上海理工大学	5kg/h	2001
流化床	华东理工大学	5kg/h	2003
流化床	浙江大学	5kg/h	2002
流化床	山东理工大学	50kg/h	2003
流化床	沈阳农业大学	2kg/h	2003
流化床	重庆大学	10kg/h	2005
	清华大学化工系		2001
等离子体热解管	山东理工大学	约 1kg/h	2000
固定床	浙江大学	内径 75 mm,高 200 mm	1999
回转窑	浙江大学	4.5L/次	2000

3存在的问题及建议

生物质能的利用前景十分广阔，但真正实际应用还取决于生物质的各种转化利用技术能否有所突破。在生物质气化合成甲醇、二甲醚方面，国内的研究仅限于制备供暖锅炉、发电、做饭等使用低热值的燃气阶段，中热值燃气生产技术仅限于实验室及小规模中试阶段，对进一步合成甲醇技术研究还不够，没有生物质气化的常压或加压气化炉，采用国外的煤气化技术，生产成本较高。在生物质热解液化方面，国内有关生物质热解特性、规律及反应动力学研究还相当少，缺乏描述快速热裂解过程具有普遍意义的热裂解动力模型，对精制产品油的分析测试还不完善，不同生物油品质相差很大，缺少统一标准。

基于上述问题，对生物质转化为高品位液体燃料的研究提出如下建议：

积极开展生物质气化炉的研发工作，开发出拥有自主知识产权的气化炉技术，打破国外的技术壁垒，降低生产成本。

建立热裂解动力模型，探索热解工艺特性，优化过程控制因素，提高装置热解效率和生物油质量。

完善生物油成分和物理特性的测定方法，制定统一的规范和标准。

开发出用于热化学催化反应过程中的低污染高效催化剂。

扩大生物质燃料的应用范围，开发适合我国使用，并具有较大经济效益的工业化实用装置，降低生产成本，使生物质燃料能够参与化石燃料市场的竞争。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/96626.html>