

生物质与煤共热解增油技术研究进展

何丽霞, 孙佩暄, 杨晨, 唐瑞源*, 衡忆蕊, 文琦
(西安石油大学化学化工学院, 陕西 西安 710065)

摘要: 基于生物质与煤单独热解的特点, 阐述了共热解的基本原理及其协同作用优势, 分析总结了生物质种类、热解温度、原料配比以及不同类型催化剂对共热解过程和油收率的影响, 并对该技术未来的研究方向进行了展望。

关键词: 煤; 生物质; 共热解; 催化剂; 协同作用

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)08-0028-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.006

Advances in co-pyrolysis of biomass and coal for enhanced oil production

HE Li-xia, SUN Pei-xuan, YANG Chen, TANG Rui-yuan*, HENG Yi-rui, WEN Qi

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China)

Abstract: Based on the characteristics of individual pyrolysis of biomass and coal, this paper elucidates the basic principles of co-pyrolysis and its synergistic advantages, analyzes and summarizes the effects of biomass types, pyrolysis temperature, feedstock ratios, and different types of catalysts on the co-pyrolysis process and oil yield, and provides an outlook on future research directions for this technology.

Key words: coal; biomass; co-pyrolysis; catalyst; synergistic effect

我国能源结构呈现“富煤、贫油、少气”的特点, 煤炭资源在现有能源体系中占据重要地位。然而, 煤炭作为不可再生资源, 长期大规模使用已导致严重的环境污染和温室气体排放, 加剧了全球气候变暖等问题。随着“双碳”战略的深入推进, 加快推进煤炭的清洁高效利用已成为我国能源发展的首要任务, 其中煤热解技术是实现煤炭高效清洁利用的关键途径之一。与此同时, 我国生物质资源丰富, 总量位居能源资源第四位, 仅次于煤炭、石油和天然气, 也是当前唯一可转化为液体燃料的可再生能源。作为农业大国, 我国每年产生的农作物秸秆、林业废弃物、城市有机垃圾及微藻等生物质资源总量超过 10 亿 t^[1], 但其有效利用率较低, 传统处理方式以露天焚烧和自然丢弃为主, 不仅造成资源浪费, 还带来显著的环境问题。在此背景下, 生物质热解技术成为释放生物质能战略价值的重要突破口, 是实现生物质资源高效转化与高值化利用的核心技术之一。

目前, 生物质与煤的单独热解研究已相对成熟, 但二者在独立热解过程中仍存在一定的局限性。低阶煤的氢碳比较低, 热解生成的煤焦油中重质组分和含氧化合物含量较高, 导致热解油稳定性差、黏度大, 易堵塞管道。而生物质由于氢碳比较高且富含碱土金属, 热解所得生物油具有高含氧量、高黏度和

强腐蚀性等特点, 且成分复杂、稳定性较差^[2]。因此, 将生物质与煤的热解过程相结合, 利用两者之间的协同效应开展共热解, 成为一种可行的技术路径。生物质可作为廉价的氢供体, 在热解过程中向煤的大分子结构提供活性氢, 促进煤的裂解反应, 从而提高焦油和气体产物的产率。基于此, 本文中系统将比较生物质与煤的单独热解及共热解过程, 分析其热解机理, 并系统阐述影响生物质与煤共热解的关键因素。

1 生物质与煤的热解

1.1 生物质热解

生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素构成(图 1)^[3]。生物质热解是指生物质在无氧或缺氧条件下受热分解, 最终形成生物炭、生物油和生物气三相产物的热化学转化过程^[4]。其中, 生物油精制后可以部分替代柴油、汽油等, 也可从中提取出高附加值化学品, 是 3 种产物中价值最高的。

由于生物质原料具有复杂的化学组成, 热解过程极为复杂, 主要涉及传热、传质、分子内脱水、化学键断裂以及官能团重组等一系列物理化学变化, 通常可分为以下 3 个阶段^[5]。第一阶段为干燥脱水阶段, 当温度升至 100~150℃时, 原料受热释放出内部

收稿日期: 2025-10-24; 修回日期: 2026-05-28

基金项目: 陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2024JC-YBMS-085); 西安石油大学研究生创新基金项目(YCX2412026)

作者简介: 何丽霞(1999-), 女, 硕士生; 唐瑞源(1986-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为重油加工工艺与催化材料研究, 通讯联系人, tangruiyuan86@126.com。

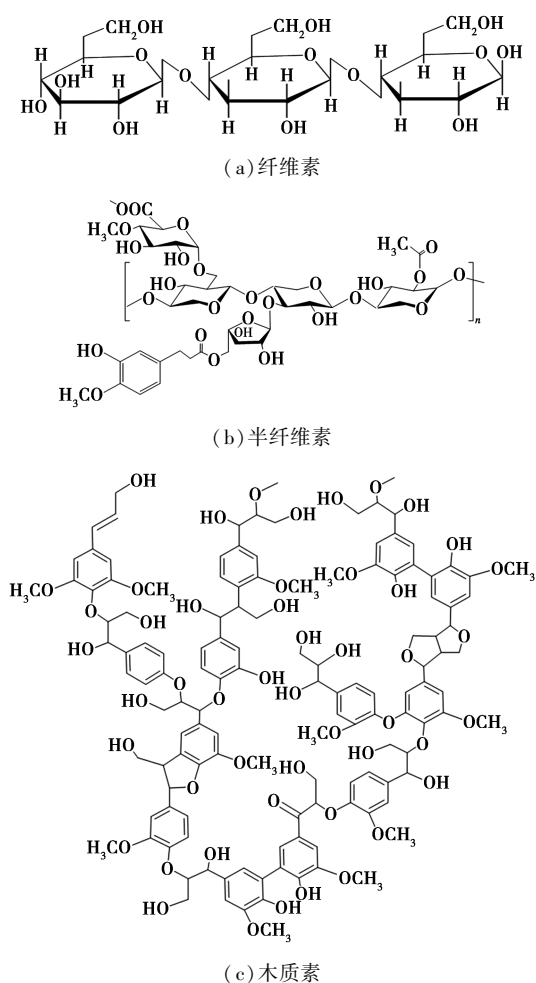


图1 生物质主要成分的结构

水分;随着温度继续升高至约 300℃,其中的不稳定组分开始发生初步热分解,析出少量 CO、CO₂ 等气体产物。第二阶段为主热解阶段(300~600℃),此阶段生物质大分子发生剧烈裂解和重排反应,生成大量挥发性产物,包括常温下不可冷凝的气体(如 CO、CO₂、CH₄、H₂)以及可冷凝为液体的组分,如水、有机酸、醇类、酚类及其他含氧有机化合物。第三阶段为残炭分解与二次反应阶段,随着温度进一步升高,一次热解产生的挥发物可能发生二次裂解或聚合反应,C—O 键和 C—H 键持续断裂,促使深层挥发性物质进一步释放,最终残留的固体产物主要由碳和灰分构成。生物质热解技术是当前生物质资源化利用中最为高效且清洁的技术之一。然而,尽管该技术具备显著优势,其直接制得的生物油仍存在诸多品质缺陷,如高含水量、强酸性、高含氧量及热化学稳定性差等问题,严重限制了在燃料或化学品领域的高价值化应用。

1.2 煤热解

煤热解是在无氧高温条件下煤快速分解并迅速

转化为煤焦油、焦炭和煤气,煤热解显著提高了煤的利用效率并且可以有效地减少对环境的污染。

低阶煤的热解过程可划分为 3 个阶段(图 2)^[6]。第一阶段为干燥脱气阶段(温度低于 300℃),在此过程中,煤的碳骨架结构基本保持不变,主要脱除吸附水及少量挥发性组分。第二阶段为热分解阶段(300~600℃),此阶段煤的化学结构发生显著变化,C—H、C—C 等化学键断裂,释放出大量挥发性气体。在热解过程中,煤或生物质大分子中的侧链和桥键发生断裂,生成大量自由基碎片;这些自由基可通过与活性氢结合实现稳定化,或发生无序再结合反应,最终以挥发分形式析出。挥发分主要包括焦油、水、碳氧化物、甲烷及烯烃等组分。第三阶段为产物的热缩聚阶段(600~1 000℃),主要是半焦在高温条件下进一步脱除残余挥发分,并伴随化学缩聚反应与物理结构的重构,最终形成多孔焦炭和富含氢气的气态产物^[7]。然而,现有煤热解工艺所获得的焦油产率较低,且具有高黏度和强腐蚀性,易导致设备堵塞与腐蚀问题。研究表明,采用碱土金属(AAEM)催化煤热解或实施加氢热解工艺,可有效促进煤的热解转化,提高轻质组分产率,改善焦油的品质^[8]。

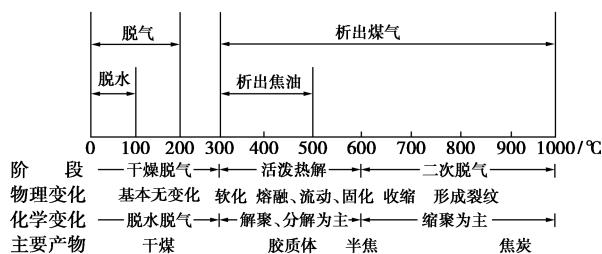


图2 煤的热解过程

1.3 生物质与煤共热解

生物质与煤的共热解并非两者单独热解行为的简单叠加。由于生物质与煤在氢碳比(H/C)上存在显著差异,且热解过程具有相似性,二者在共热解过程中可能产生相互作用并形成协同效应。共热解过程通常可分为 3 个阶段^[9]:第一阶段为干燥脱气阶段(温度低于 300℃),主要脱除混合物中的水分及吸附气体;第二阶段为协同热解阶段(300~600℃),在此阶段,生物质热解产生的富氢自由基可与煤热解生成的大分子自由基发生氢转移反应,促进裂解与稳定化过程,从而生成轻质焦油和小分子气体;第三阶段为缩聚与二次反应阶段(600℃以上),该阶段伴随挥发分的二次裂解与重组,生成重质焦油和富含氢气的气体产物,同时半焦经历结构

重整与芳构化反应,最终形成多孔焦炭。近年来,生物质与煤共热解的研究日益增多,已成为提升煤热解效率及产物品质的重要技术路径。生物质作为一种储量丰富、分布广泛的富氢可再生资源,热解所得生物焦具有发达的孔隙结构,且所含碱土金属可作为内源性催化剂,有效催化煤的热解反应^[10]。

在共热解过程中,生物质不仅可为富碳贫氢的低阶煤提供活性氢源,抑制半焦生成,促进焦油的裂解与轻质化,还可通过其碱性组分催化煤大分子结构的断裂,从而显著提高热解转化率及目标产物的收率(图 3)^[11]。Tian 等^[12]采用 TGA-FTIR 联用技术进行分析,结果表明芒草与褐煤共热解过程中存在显著的协同效应,在最佳条件下可降低反应活化能,并促进气相产物的释放。Zhang 等^[13]在自行搭建的落料式反应器中开展大豆秸秆与褐煤的共热解实验,发现相较于单独热解,共热解过程显著提高了液体产物的收率。该研究为开发高效的生物质-煤共转化技术提供了重要的实验依据和理论支持。

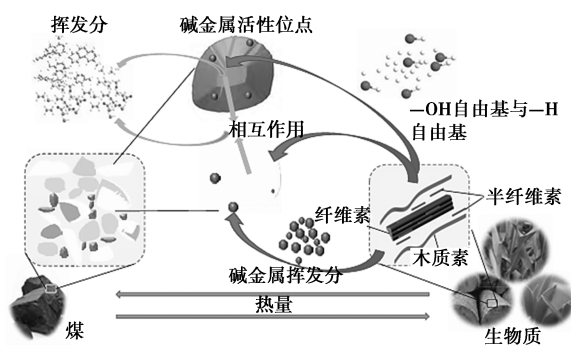


图 3 生物质与煤共热解机理示意图

2 生物质与煤共热解影响因素

2.1 生物质种类

生物质种类对共热解过程的影响主要源于其纤维素、半纤维素和木质素含量的差异,同时不同生物质的氢碳比(H/C)以及碱金属种类的不同,也导致其与煤共热解时表现出不同的协同效果。生物质热解本质上是有机大分子组分(包括纤维素、半纤维素和木质素)在加热条件下发生化学键断裂,分解生成小分子气体、可凝蒸汽(可转化为生物油)及固体富碳残留物(即生物炭)的过程^[14]。由于纤维素中的 β -1,4-糖苷键在热解过程中易于断裂生成左旋葡萄糖,并释放大氢自由基,因此高纤维素含量的生物质在共热解中表现出更显著的促进作用^[15]。Wu 等^[16]采用自由落下床反应器,研究了生物质 3 大组分的模型化合物与烟煤的共热解行为,

结果表明,纤维素能显著提升气相与液相产物的产率。作为煤热解过程中的“供氢剂”,生物质的 H/C 比对共热解性能具有显著影响。Li 等^[17]通过热重分析(TGA)研究稻草、锯末等不同生物质与神府烟煤的共热解行为发现,协同效应的强度与生物质的 H/C 比呈显著正相关,进一步验证了富氢生物质作为高效氢供体在促进煤热解反应中的关键作用。此外,生物质中所含的碱金属和碱土金属(AAEMs)在热解过程中也具有催化活性,可有效促进煤的热解转化。Yan 等^[18]研究竹子与不同碳质材料的共热解过程发现,竹子中富含的 K、Na 等碱金属与煤中的 Ca 元素在共热解过程中产生协同催化作用,表现出显著的催化活性,不仅加速了热解反应进程,还在产物分布上呈现出明显的协同效应。

2.2 生物质和煤的掺混比

在生物质与煤的共热解过程中,生物质提供的氢源及碱金属/碱土金属(AAEMs)越多,整个体系所需的活化能越低,因此混合物中生物质比例越高,通常表现出更强的协同效应。然而,共热解过程还受到热解气氛、反应时间等实验条件的影响,生物质比例并非越高越好。当生物质添加过量时,产生的氢自由基将远超低阶煤的消耗能力,导致自由基供需失衡,多余的自由基可能与初始生成的焦油发生二次裂解或聚合反应,反而抑制整体热解转化效率。Zhang 等^[19]研究了褐煤与玉米秸秆的共热解行为,发现当秸秆掺混比为 30% 时,产物收率达到最大值;继续增加秸秆含量,产率反而下降。

2.3 热解温度

热解温度是共热解过程中最关键的工艺参数之一。在较低温度下,生物质与煤的热解速率较慢,主要产物为焦炭,液体产物的产率较低;当温度升至 600~800℃ 时,挥发分大量析出,气体和液体产物的收率显著提高。然而,若温度过高,则会引发焦油等初级产物的二次裂解与缩聚反应,反而抑制液体产物的生成。Guo 等^[20]通过褐煤与松木屑的共热解实验研究发现,随着温度升高,合成气收率逐渐上升,而液相产物收率普遍下降,原因在于高温条件下液体产物中的挥发性组分发生二次裂解,转化为更多小分子气体。此外,热解过程中生成的生物炭对热解效率具有重要影响,而生物炭的产率及其结构特性严格受温度调控。在 300~700℃ 范围内,生物炭通常具有较高的比表面积和发达的孔隙结构,能够有效催化挥发分的裂解与重整反应,并促进生物质与煤之间的协同作用,从而优化产物分布;但当

温度过高时,生物炭的部分孔隙结构可能发生坍塌,导致比表面积减小,催化活性及传质促进能力随之减弱^[21]。

2.4 催化剂

催化剂在生物质与煤共热解过程中发挥着关键作用,能够有效降低反应活化能,促进特定化学反应的进行,并显著改善产物品质。具体而言,催化剂的引入不仅有助于提高热解油的产率,还能促进高附加值化学品的选择性生成。常用的催化剂主要包括分子筛类催化剂、碱性催化剂以及过渡金属催化剂等。

2.4.1 分子筛催化剂

分子筛的多维微孔结构有利于小分子物质在生物质催化热解过程中扩散至其内部的酸性活性位点,从而提升催化效率。在各类分子筛中,ZSM-5 因优异的挥发性产物选择性调控能力及突出的芳烃生成性能,已成为生物质催化热解制取生物油过程中应用最为广泛的催化剂之一。在催化热解过程中,ZSM-5 通过脱氧、异构化、芳构化和烷基化等一系列反应,显著提高热解转化效率。其酸性强度与孔道结构是改善热解油品质的关键因素,适度增强酸度可有效促进芳烃的形成^[22]。因此,调控 ZSM-5 的酸性成为当前研究的重点方向之一。Ren 等^[23]研究发现,分子筛的酸性位点能够促进 C—C 键断裂与芳构化反应,有助于中间产物向芳香烃转化;然而,当大分子化合物堵塞孔道时,催化剂易因焦炭沉积而失活。金属改性可有效缓解催化剂失活问题,延长使用寿命,同时还能提高芳香烃的选择性。陆健威^[24]研究了 Fe 改性 ZSM-5 对玉米秸秆与褐煤共热解产物的影响,结果表明,使用 Fe 改性 ZSM-5 后,热解油产率有所提高,且随金属负载量增加呈上升趋势;此外,在改性催化剂作用下,芳香烃总含量略有增加,但毒性较强的高环多环芳烃(HPAHs)含量显著降低。该结果表明,金属改性催化剂可精准抑制 HPAHs 的生成,从而有效降低产物的毒性。

2.4.2 碱和碱土金属催化剂

在生物质与煤共热解过程中,生物质中富含的碱金属及碱土金属(AAEMs)可发挥催化作用,有助于优化热解产物的分布。然而,当生物质添加比例较低时,所含 AAEMs 总量有限,催化效果较弱,因此,需外源添加适量的碱金属或碱土金属催化剂以提升反应效率。常用的催化剂包括钾盐、钠盐、钙盐和镁盐等。这些可溶性金属离子(如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+})具有较强的 Lewis 酸性,能够高效催化糖类

化合物的脱水反应,并促进芳香族化合物中 C—C 键和 C—O 键的断裂,从而抑制多环芳烃(PAHs)的生成,推动芳香结构向轻质芳烃转化^[25]。Wang 等^[26]采用 TG-GC/MS 联用技术研究了 CaO 对烟煤与牛粪共热解的催化作用。结果表明,在未添加 CaO 时,共热解过程表现出半焦产率的负协同效应;而添加 CaO 后,该问题得到有效缓解。原因在于, CaO 在一定程度上抑制了牛粪的热解速率,同时降低了烟煤的热解起始温度,使两者的主热解区间在约 370℃ 附近趋于重合。这种热解行为的耦合在 350~450℃ 温度范围内显著增强了共热解体系的正向协同效应。最终, CaO 的催化作用优化了反应路径,提高了焦油产物中高附加值轻质芳烃的含量。

2.4.3 过渡金属催化剂

过渡金属主要包括镍(Ni)、铁(Fe)、锌(Zn)、铜(Cu)、钴(Co)、锰(Mn)等,因具有较强的电子供给能力以及优异的加氢与脱氢活性,被广泛应用于热解实验研究。过渡金属可催化 C—C 键和 C—O 键的断裂,有效裂解生物质与煤热解过程中产生的大分子焦油蒸气中的重质组分(如长链烷烃、含氧有机物),并促进脱氧反应(如脱水、脱羧、脱羰基),生成分子质量更小的产物。在生物质与煤共热解过程中,该类金属催化剂有助于降低酸性环氧化合物的含量,减小焦油黏度,并提高液体产物的化学稳定性^[27]。在多种过渡金属中, Ni 因成本相对较低且具备良好的催化加氢性能,应用尤为广泛。Zhang 等^[28]采用 Ni/Al₂O₃ 作为催化剂,对煤热解焦油进行原位催化研究,发现使用催化剂后轻质焦油产率提高了 23%,水产率亦有所上升,表明催化剂促进了焦油中含氧官能团的相关反应(如水煤气变换反应),有利于脱氧过程,从而提升油品稳定性。同时,焦油组分结构发生显著变化,苯、酚、萘等单环或双环轻质芳烃含量增加,而长链脂肪烃与重质芳烃含量减少,有效降低了油品的结焦倾向及对设备的堵塞与腐蚀风险。除 Ni 外, Fe 基催化剂也是热解研究中常用的催化体系。刘浅^[29]在淖毛湖煤与玉米秸秆共热解过程中引入 Fe 基催化剂,发现其可催化煤的大分子结构断键,生成更多稳定的自由基;这些自由基能够与低温阶段生物质热解释放的含氢自由基结合,形成更为稳定的焦油分子,从而实现焦油产率与品质的同步提升。

3 总结与展望

生物质与煤共热解不仅有助于减少煤单独热解

过程中产生的污染物排放,还可有效地改善生物质资源利用率低的问题。本文中系统综述了生物质与煤单独热解的过程、共热解反应机制及其主要影响因素。在共热解过程中,生物质热解释放的氢自由基可与煤热解生成的大分子自由基发生反应,抑制半焦的形成,提高焦油产率;同时,生物质中富含的碱金属对煤的热解具有催化作用,进一步促进其热解转化。生物质与煤共热解过程中存在协同效应,但该效应的显著程度受生物质种类、原料混合比例、热解条件及催化剂等多种因素的影响。目前,生物质与煤共热解技术展现出良好的应用前景,然而相关技术开发与实验创新大多仍处于实验室阶段,大规模工业化应用仍面临诸多挑战。未来研究应加强与工业实践相结合,推动从实验室尺度向工业尺度的放大,为实现能源清洁转型与碳减排目标提供技术支持。虽然已有多数研究表明共热解存在协同作用,但也有研究认为生物质与煤共热解过程中不存在协同作用,因此后续研究仍需深入探究生物质热解挥发分与煤半焦之间的复杂相互作用,进一步验证协同机制。此外,当前对共热解影响因素的研究多集中于单一变量分析,而各因素之间可能存在复杂的交互作用。未来应加强对多因素耦合效应的系统研究,明确最优工艺条件,推动生物质与煤共热解技术实现清洁高效利用。

参考文献

- [1] 朱冬梅,王玉格,武调弟,等.绿色原料之生物质资源的应用研究进展[J].天津化工,2025,39(S1):42-45.
- [2] 徐吉.生物质热解挥发物的催化提质研究[D].大连:大连理工大学,2024.
- [3] 鲍振兴.白音华煤与花生壳共热解行为研究[D].大连:大连理工大学,2021.
- [4] 徐国锋.生物质热解技术制备生物油研究现状及展望[J].云南化工,2019,46(4):148-149.
- [5] 孙立,张晓东.生物质热解气化原理与技术[M].北京:化学工业出版社,2012.
- [6] 李均.烟煤与玉米秸秆共热解试验研究[D].杭州:浙江大学,2015.
- [7] 曹景沛,姚乃瑜,庞新博,等.煤热解研究进展及其发展历程[J].化工进展,2024,43(7):3620-3636.
- [8] 扶振,安英保,郑琪,等.粉煤加氢快速热解技术的研究开发及工业化实践[J].化肥设计,2020,58(1):17-20.
- [9] 何钰.煤和生物质高温共热解过程中Ni/Al₂O₃同步吸附碱金属及催化焦油裂解的研究[D].银川:宁夏大学,2024.
- [10] 张同同,么秋香,何焯明,等.煤与富氢物质共热解技术的研究现状与前景[J].广东化工,2022,49(12):76-77.
- [11] 戴重阳,田宜水,胡二峰,等.生物质与低阶煤共热解特性研究及其技术进展[J].太阳能学报,2021,42(12):326-333.
- [12] Tian H, Jiao H, Cai J, et al. Co-pyrolysis of miscanthus sacchariflorus and coals: A systematic study on the synergies in thermal decomposition, kinetics and vapour phase products[J]. Fuel, 2020, 262:116603.
- [13] Zhang L, Xu S, Zhao W, et al. Co-pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor[J]. Fuel, 2007, 86(3):353-359.
- [14] 刘乐桐,杨明,王瑞军,等.生物质催化热解研究进展[J].广东化工,2025,52(12):72-73,110.
- [15] Wu Z, Wang S, Zhao J, et al. Synergistic effect on thermal behavior during co-pyrolysis of lignocellulosic biomass model components blend with bituminous coal[J]. Bioresource Technology, 2014, 169:220-228.
- [16] Wu Z, Wang S, Zhao J, et al. Product distribution during co-pyrolysis of bituminous coal and lignocellulosic biomass major components in a drop-tube furnace[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(7):4168-4180.
- [17] Li S, Chen X, Liu A, et al. Co-pyrolysis characteristic of biomass and bituminous coal[J]. Bioresource Technology, 2015, 179:414-420.
- [18] Yan J, Shi K, Pang C, et al. Influence of minerals on the thermal processing of bamboo with a suite of carbonaceous materials[J]. Fuel, 2016, 180:256-262.
- [19] Zhang Y, Fan L, Liu S, et al. Microwave-assisted co-pyrolysis of brown coal and corn stover for oil production[J]. Bioresource Technology, 2018, 259:461-464.
- [20] Guo F, Li X, Wang Y, et al. Characterization of Zhundong lignite and biomass co-pyrolysis in a thermogravimetric analyzer and a fixed bed reactor[J]. Energy, 2017, 141:2154-2163.
- [21] 胡二峰,赵立欣,吴娟,等.生物质热解影响因素及技术研究进展[J].农业工程学报,2018,34(14):212-220.
- [22] Avil A M, Alonso D M, Briones L, et al. Catalytic upgrading of lignin-derived bio-oils over ionexchanged H-ZSM-5 and H-beta zeolites[J]. Catalysis Today, 2024, 427:114419.
- [23] Ren X Y, Feng X B, Cao J P, et al. Catalytic conversion of coal and biomass volatiles: A review[J]. Energy & fuels, 2020, 34(9):10307-10363.
- [24] 陆健威.生物质与煤共热解特性及多环芳烃的生成控制研究[D].沈阳:沈阳航空航天大学,2024.
- [25] Carvalho W S, Cunha I F, Pereira M S, et al. Thermal decomposition profile and product selectivity of analytical pyrolysis of sweet sorghum bagasse: Effect of addition of inorganic salts[J]. Industrial Crops and Products, 2015, 74:372-380.
- [26] Wang J, Ma M, Bai Y, et al. Effect of CaO additive on co-pyrolysis behavior of bituminous coal and cow dung[J]. Fuel, 2020, 265:116911.
- [27] 孟祥帅.过渡金属催化玉米秸秆焦-CO₂气化反应特性研究[D].吉林:东北电力大学,2024.
- [28] Zhang M, Fan G, Liu N, et al. Tar removal in pine pyrolysis catalyzed by bio-char supported nickel catalyst[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2023, 169:105843.
- [29] 刘浅.铁基催化剂条件下煤与生物质共热解的协同作用研究[D].北京:北京化工大学,2021.■