

加热解聚工艺在美国的应用

陈建存

(深圳大学, 广东 深圳 518060)

摘要: 详细介绍了美国 CWT 公司加热解聚工艺的工业化情况, 重点分析了该工艺的生产原理、原料来源、转化步骤、产物组成、产品收率及生产成本。该技术以农业废物为原料, 以水为传热介质, 选用 2 个转化反应器, 通过控制反应的温度、压力、水分含量与反应时间, 能获得石油和可燃气体。该工艺为开发可再生能源提供了一条全新的途径, 具有现实意义。

关键词: 加热解聚工艺; 能源; 转化; 农业废物; CWT 公司

中图分类号: TQ-9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)04-0061-04

Application of thermal depolymerization process in USA

CHEN Jian-cun

(Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: The industrial application of the thermal depolymerization process (TDP) invented by Changing World Technology incorporation in USA is introduced in detail. The production mechanism, feedstock, conversion steps, compositions and yield of products, and the production cost as well are analyzed. The feedstock of this technology is mainly based on agricultural waste at present time. Two reactors are adopted using water as a heat transfer medium in the TDP. By controlling the key factors properly: temperature, pressure, water content and reaction time, products of oil and fuel gas can be obtained. The TDP provides a totally new path for the development of renewable energy in practice.

Key words: thermal depolymerization process; energy resource; conversion; agricultural waste; CWT Inc.

美国是世界消费大国又是农业大国, 每年消费产生的固体废物质量高达 120 亿 t, 其中农业废物为 60 亿 t, 占 50%。农业废物均为含碳、氢元素的有机物, 和石油的化学组成有共同点。为了充分利用庞大的农业废物资源, 变废为宝, 美国一家称为“改变世界技术”(Changing World Technologies, CWT) 的公司, 2003 年在密苏里州的迦太基 (Carthage), 建成 1 座将农业废物直接用于生产石油的工厂。该厂是全美也是全球第 1 座规模化运营的, 将农业废物直接转化成石油的工厂。

1 生产原理及研究进展

自然界中, 有机物在很高的地热温度和压力的双重作用下, 历经千百万年, 转变成化石燃料, 即煤炭或石油。美国 CWT 公司根据这个原理, 通过调整温度、压力和水分, 模拟地层的生物转化作用, 将需要千百万年才能实现的过程, 缩短成仅需数小时。CWT 公司将这种生物转化过程称为加热解聚工艺 (thermal depolymerization process, TDP), 有时也被称为加热转化工艺 (thermal conversion process, TCP)。

这种生物转化原理早在 200 年前就为人们所知。从 20 世纪 20 年代开始, 科学界就开始对此进行研究, 但始终没有获得成功。CWT 公司的科技人员根据 1 项美国专利, 用了 15 年时间, 将该项技术实现工业化。它的原理是在高温和高压条件下, 将有机物高分子聚合物的长链切断, 进行重整, 组成分子质量更小的柴油和可燃气体。与一般裂解和气化工艺不同, TDP 转化工艺是在有水参与的条件下去进行的, 该过程在管式反应器中连续发生。需要控制的关键参数是温度、压力、水分含量和反应时间。CWT 公司的科学家指出, 其他人的研究没有获得突破, 关键是他们在反应转化过程中, 使物料过热而且不断分离出水分, 试图一步使高分子聚合物转化成小分子, 所以得不到预期的产物。20 世纪六七十年代, 美国矿务局匹兹堡能源研究中心 (PERC) 对生物质转化为石油进行过长期研究, 结果证明, 此举在技术上是可行的。但是, 由于 PERC 研究时仅使用了 1 个反应器, 企图同时对物料进行加热和进行分子的转化与重整, 这样使得物料受热不均, 导致转化反应不彻底, 结果产品的质量和生产成本均达不到商业

化生产的要求。TDP 技术吸取了 PERC 的研究成果和经验教训,同时在转化反应中采用 2 个反应器,利用水为传热介质,使物料受热和受压更加均匀,转化效率更高,油品的质量与成本均有了极大改进。这是一项根本性的技术突破。

除了上述美国矿务局匹兹堡能源研究中心外,挪威的卑尔根大学(University of Bergen)、英国的纽卡索尔大学(The University of Newcastle)和丹麦理工学院(Danish Technological Institute),在 1997—2000 年曾经联合进行了类似研究。此外,美国伊利诺大学(University of Illinois)对用禽粪转化制生物燃料也做过比较系统的研究,并产出了生物质油,但他们的研究成果尚未进入中试和产业化阶段。

2 加热解聚工艺

2.1 转化步骤

TDP 过程包括以下几个步骤:

(1)将农业废料加水,调制成浆状物料。

(2)在高压下,浆料通过换热器被加热到适当温度,然后送入第 1 个反应器,在反应器中发生转化反应,操作温度为 200 ~ 300℃。

(3)将浆料送入闪蒸塔,降低压力进行闪蒸,在此,水分被蒸发出来。水蒸气从塔顶排出,固体组分则从塔底取出,剩余的浆料则继续进行转化反应。

(4)再次将浆料加热到 500℃ 的焦化温度,将水分驱出,同时生产出轻质烃类。此时,有机物蒸汽和气体混合物先通过换热器,再进入第二反应器(重整反应器)。在此,温度与压力升高,烃类混合物经过重整,转变成可燃气和轻质石油,以及非挥发性有机化合物。

(5)可燃气从反应器中被导出,进入一换热器后再经冷凝器冷却。将已冷却的可燃气和石油混合物加以分开。可燃气送往汽轮机或锅炉作燃料,石油则进入储罐。

物料在反应器内的停留时间是转化反应的关键控制参数。各种物料在 2 个反应器中的停留时间是不同的,视物料的种类而定。对火鸡下水而言,绝大多数转化反应在第一反应器中完成,停留时间必须长一些;但对塑料而言,转化反应则主要在第二反应器中完成,在此,则需要适当延长停留时间。对每一种原料,必须确定反应的温度、压力、水分和停留时间等参数的最优值,以求得最大收率。

2.2 生产原料

进行转化的原料,除秸秆外,试验用过的农业和

食品加工过程产生的可再生废物有:各种干草、玉米淤泥,经屠宰后家禽的下水、羽毛、骨骼、粪便,牲畜的下水、骨粉,蛋壳、蘑菇的培养基、洋葱皮、豆油的皂角等。

除农业废物外,城市废物如下水道淤泥和固体垃圾。工业废物如汽车切碎机的残渣、轮胎和各种塑料等也能用于转化成石油。石油炼厂的渣油,同样可以通过 TDP 装置的重整作用,转化成经济价值更高的轻质油馏分。此外,有些须经焚化和气化处理,以及特殊生化处理的有害废物,只要含碳氢化合物,均能采用 TDP 技术来生产石油。麻省理工学院(Massachusetts Institute of Technology)化工系教授 Jefferson Tester 认为,由朊病毒引起疯牛病的牛能通过 TDP 加以无害化处理而获得石油。同样,禽流感疫区必须杀灭的家禽,进行 TDP 工艺处理后,将转变为石油,而不必专门掩埋处理。纽约市政府卫生局已批准可用 TDP 装置来处理医疗废物。

2.3 产物与收率

经 TDP 转化所得的产品种类和收率,视废物种类而不同(见表 1)。

表 1 不同原料热解所得产物与收率

原料	产物收率/%			
	石油	可燃气	矿物质或碳粒	水
火鸡下水	39	6	5	50
下水道淤泥	26	9	8	57
纸张	8	48	24	20
医疗废物	65	10	5	20
塑料瓶	70	16	6	8
轮胎	44	10	42	4

注:收率数据为实验室装置或中试装置转化的试验结果。收率按物料原始状态计算,其含水量未扣除。

农业和食品工业的废物,能生产出柴油、可燃气体、矿物质肥料和水。因为所用原料为生物质,该公司将此类柴油称为生物转化柴油 TDP-40,美国官方文件将它定义为“可再生的生物柴油燃料”。从原料性质上看,它与普通生物柴油相类似,均为有机物;但从产品组成上比较,生物柴油的最终成分为脂肪酸甲酯,与 TDP 生物转化柴油并不相同。生物转化柴油与石化柴油组成相当,由轻质和重质石脑油、煤油及轻柴油等构成,不含重质燃料油、焦油、沥青等组分。用 ASTM D—5443 方法检测后,其烃类组成如表 2 所示。

表2 生物转化油品的组成 质量分数/%

烷烃	烯烃	环烷烃	芳烃	C ₁₄₊ 烷烃
22	14	3	6	55

TDP-40 的分子链较短,分布范围窄,绝大部分为 C₁₅₋₁₉ 烃,超过 C₂₀ 的极少。其碳链的这种特点,使 TDP-40 在燃烧时能减少污染物的排放。此外,其倾点可降低至 -27℃。可燃气的热值与原料来源有关,通常为 13.3~28.5 MJ/m³。

用火鸡下水和餐饮废油脂为原料时,所得转化油品 TDP-40 符合 ASTM D396 工业燃料油标准的要求。转化成的石油资源可直接供车辆、发电厂和锅炉使用。这种石油也可以送往炼厂进一步加工,精炼出汽油、煤油和柴油,从有机废物中得到的矿物质,则作为肥料。

2.4 工业化生产及其成本

TDP 转化技术的研究,从采用小批量生产的间歇转化装置开始,稍后改为 1 t/d 的连续生产装置,再放大到 7 t/d 的中试生产装置,最后在密苏里州迦太基建设商业化生产厂,设计处理能力为 200 t/d,每天产 500 桶石油。设计的原料来源包括一切有机废物,如家禽下水、秸秆、下水道淤泥和海港沉积物,废塑料、造纸厂的废渣,有传染性的医疗废物以及炼油厂的渣油等。目前该厂所使用的主要原料是邻近火鸡屠宰场的火鸡下水。

原料为火鸡下水和餐饮废油脂时,其具体的生产步骤如下:将物料倾倒在料斗内,再送入切碎机中,切成豌豆大小的颗粒。离开切碎机后的物料若为干物料,须加水润湿至适当程度;若为湿物料(如火鸡下水)则不需再加水。经调整水分后的物料被送入第一反应器,反应温度控制为 250℃,压力 4 MPa。在高温与高压作用下,高分子聚合物的长链被切断,在反应器内发生转化与重整反应,成为短链的小分子。该反应器内实际上模拟了地层作用。物料的停留时间为 15~20 min(其他物料停留时间可能长达 60 min)。第一反应器的产物主要是粗烃、矿物质和水,然后迅速减压,将多余水分和矿物质闪蒸出来,再经离心机处理,将油中的水分分出。矿物质系来自火鸡的骨骼;水及氨基酸构成液体肥料送往贮罐,作为高钙天然有机肥料出售。

剩下的浆料主要是粗烃,将其送入第二反应器,在此被加热到 500℃ 的焦化温度,进一步将粗烃的链切断,成为类似于柴油和燃料油的组分。经第二反应器转化反应后的油品即为最终产品。

该厂的物料平衡如表 3 所示。

表3 CWT公司在迦太基 TDP 厂的物料平衡数据表

进料	进料量/ t·a ⁻¹	出料	出料量/ t·a ⁻¹
有机物(来自火鸡下水 与废油脂)	92.9	可燃气	7.5
矿物质(来自火鸡骨骼)	8.2	TD-40 生物柴油	69.8
氨(来自火鸡羽毛)	1.0	炭	6.7
水(来自火鸡的含水量)	108	蒸馏水	79.7
硫酸	3.6	水、甘油与硫酸铵混合物	33.6
		水蒸气	8.2
		干矿物质	8.2

由表 3 可知,若从进料中扣除所含水分、矿物质及氨等物质,则有机物干物料转化为 TDP-40 油品的收率可达 75.1%。再计入可燃气后,油气两者的收率高达 83.2%。出料中的炭既可作活性炭出售,也可用作燃料,其热值为 27.9 MJ/kg,比纯炭热值低 15%。

该厂排放的水为中性的洁净水,TDP 装置无废渣排放,对环境友好。该厂共有 45 名员工,除负责生产管理外,还负责全厂设备的维修。

TDP 工艺耗能并不高,这主要由于物料在每个步骤的停留时间很短,转化速率快。此外,整个过程均使用高压循环水,同时又将转化反应所产生的蒸汽用于原料预热,使热能得到有效利用。在 TDP 转化所得的能源比例中,生产过程本身需消耗能源 15%~20%,纯产出的能源占 80%~85%。科学家们认为,如果使用含碳多的干燥物料,例如塑料废物,产出的能源还会增加。

CWT 公司科研人员声称,在满负荷运行时,能达到预期利润。不考虑原料价格时,TDP 转化柴油的加工成本为每桶 15 美元。该公司计划在 3~5 年内,将加工成本降至 10~12 美元/桶。目前采用火鸡下水为原料,原料价格为 30 美元/t,转化油的生产成本为 0.5 美元/L。

美国国会对于采用新鲜豆油和餐饮废油所生产的长链脂肪酸酯(生物柴油)给予减免税收优惠政策,其幅度分别为 1.0 美元/gal 及 0.5 美元/gal(1 gal = 3.785 L)。2005 年,美国国会通过能源法案,同意从 2006 年起,对 TDP 转化的油品享受与生物柴油和乙醇汽油同等的税收优惠待遇,即每加仑减税 1 美元。

开发该技术耗资 4 000 万美元,工厂基建费为 2 000 万美元。对该项目,私人投资超过 1 亿美元;联邦政府为支持该项目,给予的资助达到 1 700 万美元。CWT 公司在费城工业园区还建有一个中试

工厂,该中试装置的处理能力为 7 t/d。在迦太基的工厂是作为示范作用而建,属于第 1 代加热解聚工艺的装置,取得经验后,CWT 公司将在世界各地建立技术更加完善、运行效率更高、盈利更好的第 2 代装置。目前计划在建的工厂已有 10 个,用农业废物来生产石油。例如,美国的加利福尼亚州、宾夕法尼亚州、维吉尼亚州、内华达州(处理农作物残渣和废油脂)、科罗拉多州(处理火鸡下水与粪肥)和阿拉巴马州(处理鸡下水和粪肥),以及英国、爱尔兰、意大利(处理肉类与奶酪的残渣)和德国等地,都准备建设类似的工厂。根据中试装置和迦太基厂的生产经验,CWT 公司现能设计建造装置的最大处理能力为 4 000 t/d。

3 作用和意义

目前美国耗用的石油资源达 73 亿桶/a,其中 55% 依赖进口。CWT 公司指出,如果将 60 亿 t 由动、植物构成的农业废物,通过 TDP 转化而加以充分利用,则每年可获得 37 亿桶石油,这将极大缓解美国对进口石油的依赖,有力增强美国的能源战略安全。美国每年报废的汽车达 1 500 万辆,其中有 450 万 t 的汽车残余物直接进入垃圾填埋场。这些汽车切碎机的残余物由不能回收利用的塑料、经特殊处理的纤维、橡胶和尼龙等构成。2005 年,由戴姆勒·克莱斯勒(Daimler Chrysler)、福特(Ford)、通用汽车(GM)公司和阿贡国立研究院(Argonne National Lab)以及美国塑料协会(APC)等单位的科学家,在 CWT 公司费城中试装置上,用 1 500 kg 该类废物进行转化试验,结果生产出轻质石油。在该试验过程中,水解作用破坏了多氯联苯分子结构,使氯原子转化成盐酸,且该过程中并无任何多氯联苯和二噁英排放。

TDP 转化装置所产出的天然有机肥料中各成分质量分数为:氮 9%,磷 1%,钾 2%,氨基酸 19%,其含氮量比一般氮磷钾复合肥料高 50%。同时,由于经过高温、高压处理,它没有普通天然肥料所含的大肠杆菌,可以安全使用。种植试验结果表明,该类肥料能促使农作物沿地面上和地下整体协调一致生长,据美国奥本(Auburn)大学测试,属于最优良的自然肥料。

现在利用废物来生产能源,许多国家大都采用焚烧发电措施,但在焚烧过程中,会排放出二噁英等致癌物,造成新的公害。用 TDP 转化技术来再生能源,则不会污染环境,这是该技术中一个很大的优点。

4 结语

采用 TDP 废物转化工艺获得石油成功后,立刻引起美国科学界与公众的广泛兴趣。对这项技术创新,绝大多数研究者持肯定态度,认为无论从科学原理还是技术上看,都是可行的。它除了减少对外国特别是对中东国家的石油依赖外,还有利于缓解垃圾与废物填埋场用地紧张的状况,用于改善环境。纽约大学(New York University)的专家认为,用此法所生产的生物转化燃油,品质比天然石油好,不需要再经过炼厂精制,可以直接供发电机组使用。

TDP 生产技术是一项有突破性意义的技术创新,是发展可再生能源的一条全新途径。它的特点是:第一,原料来源极为广泛,凡含有碳、氢原子的物料均能加以转化、重整,生产出合格的石油产品,因而具有十分巨大的发展潜力;第二,不使用催化剂,从而可以避免因催化剂中毒而引起的反应活性下降以及再生困难等问题;第三,转化反应的操作压力不高,属于中压范围,除第二转化器的操作温度稍高以外,对装置并无苛刻的要求;第四,工艺路线短,转化过程简单,运行难度小。

笔者认为,在生产生物柴油时,TDP 技术有可能是现行转酯化工艺的强大竞争对手。生物柴油的原料如棉籽、大豆、棕榈果、油菜籽和麻疯树果的出油率分别为 13%、14%、20%、37% 和 50%,这些油料经转酯化反应后,产出的生物柴油一般不可能超越油料作物的出油率。但是,如果将这些油料作物直接送入 TDP 装置进行转化反应,所得石油和可燃气体的收率可能远高于转酯化反应的收率。这些石油产品与石化柴油在组成上相近,各项性能指标合格,其热值高出普通生物柴油 8%~10%,冷滤点低,在冬季无任何储运和使用上的困难。按迦太基 TDP 装置运行测算,石油的最终成本不会超过石化柴油,因而在经济上是可行的。

TDP 装置的另一潜在用途是煤制油。我国神华集团煤制油的工艺较美国 HTI 公司的煤直接液化工艺有了一些改进,但操作压力仍高达 20 MPa,转化率约为 28.5%,并且必须使用催化剂。由于 TDP 装置能转化与重整一切碳氢化合物,通过该装置,有可能将煤粉或煤粒加水或重质油调成煤浆,进行转化而生产石油。这将为煤制油提供一条全新的工艺路线。

开发 TDP 技术对发展我国可再生和替代能源,加快煤制油工业的发展,增强我国的能源战略安全,保证国民经济持续、健康、稳步发展,具有很大的现实意义,值得引起重视。■