

生物质快速热解技术进展和发展前景分析

孙洋洲*, 丁一

(中海油研究总院, 北京 100028)

摘要:介绍了国内外生物质快速热解制取生物质原油技术、生物质原油应用及精制加工提质技术的新近进展,分析了当前技术与推广存在的问题,对生物质快速热解制取生物质原油的发展前景进行了展望,对生物质原油应用技术的发展方向给出了建议。

关键词:生物质热解; 生物质原油; 精制

中图分类号: TQ517.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)06-0028-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.06.007

Development and prospects of fast pyrolysis technology for biomass

SUN Yang-zhou*, DING Yi

(CNOOC Research Institute, Beijing 100028, China)

Abstract: The recent research progresses of fast pyrolysis of biomass for production of bio-oil, the application of bio-oil and refining technologies for bio-oil at home and abroad are reviewed. The problems affecting the development and promotion of current technologies are analyzed. The prospects of fast pyrolysis of biomass to produce bio-oil in the future are proposed. Some suggestions related to the application of bio-oil are also put forward.

Key words: pyrolysis of biomass; bio-oil; refining

生物质快速热解液化技术是热化学转化方法中的一种,是生物质在完全缺氧或在少量氧存在的条件下受热分解为液体、气体和固体产物的过程。与传统热裂解技术相比较,生物质快速热解液化具有加热速率高、停留时间短、热解温度较低等特点。

生物质经过快速热解,生物质中的有机长链被打断,分解生成生物质原油、半焦、气化气(主要含 CH_4 、 CO 、 CO_2 等)3类产品,其中生物质原油是主要的目标产物,而部分半焦和气化气一般作为热解的加热热源。

生物质资源量十分丰富,是主要的清洁、低碳的可再生能源之一,但其所特有的分散性、季节性、地域品种差别性以及密度低、收集困难等特点,影响了生物质的规模化综合性利用。生物质快速热解技术作为生物质能富集的有效手段之一,一段时间以来成为生物质能领域研究的热点。

1 生物质热解技术国内外发展现状

1.1 国外发展现状

近年来,随着全球气候与环境问题的日益严重,生物质能的高效开发利用得到许多国家的重视。作为较有前途的利用途径之一,从20世纪80年代初,一些欧美发达国家就开始对生物质快速热解技术进

行开发研究,并一度在2008年左右达到高潮。经过研究与实践,技术路线已打通,示范装置也建设了不少,但工业化推广进展缓慢。在热解技术方面,加拿大达茂能源系统公司和荷兰btg公司代表了当前世界最先进发展水平。

1.1.1 达茂能源系统公司

加拿大达茂能源系统公司(Dynamotive Energy System, Canada)利用加拿大资源转换国际公司的小试技术成果,成功进行了工程放大,1996年到2001年期间,建设了2套日处理能力分别为2t和15t的中试装置,试验取得了良好效果;2002年开始先后在加拿大(West Lorne和Guelph)建设了2座生物质原油生产示范厂,生物质热解日处理能力分别为100t和200t,原料以木材加工尾料为主,其中100t/d的装置已于2005年试车成功,所得生物油主要用于燃烧发电,部分用于精制研究。200t/d装置也已于2008年建设完成,但由于产品没有经济性很好的用途,生产负荷不高。该公司曾在中国推广其热解技术,但困扰于产品的市场应用问题,进展较为缓慢。

该公司采用的是鼓泡式流化床反应器技术,易于工程放大,反应时原料分布均匀,传质、传热性能好,是热解技术的主流工艺,但该工艺使用热载气作

加热介质,热效率不高,另外设备投资也比较大。

1.1.2 荷兰 btg 公司

荷兰 btg 公司利用荷兰屯特大学(University of Twente)独特的旋转锥反应器技术,将生物质原料和固体热载体快速混合发生热解反应,固体热载体与半焦分离后继续循环使用。该工艺特点是设备体积较小,投资较低,而且反应过程不使用载气,有效减少了后续冷凝器的负荷,因而提高了系统热效率。该公司在马来西亚与云顶集团合作建设了一套日处理量 50 t 棕榈壳的旋转锥热解液化示范装置,于 2005 年投产,所产的生物质原油供燃烧发电试验和提质研究。

荷兰 btg 公司也曾在中国进行热解技术的推广,主要面向发电厂、生物质能源开发企业。

1.2 国内发展现状

从 20 世纪 90 年代沈阳农业大学引进旋转锥技术进行生物质热解试验开始,国内研究一直持续,据不完全统计,研发高峰时国内有十六七家科研机构开展过研究。目前仍然有不少单位在从事该项研究。

中国科学技术大学生物质洁净能源实验室朱锡锋教授团队于 2006 年研制成功了自热式流化床热解液化装置,每小时可处理 100 余公斤生物质原料。该装置在实验室采用多种生物质原料进行了热解试验,其中使用木材为原料时,生物质原油总收率最高可达 70%。2007 年该技术在安徽某生物能源有限公司进行放大试验,装置加工能力提升至 800 ~ 1 000 kg/h。该项目的实施标志着我国的快速热解技术获得了较大的突破,因而引起了当时国家层面的高度关注。

中科院过程工程研究所依托多年煤拔头工艺技术研究基础,于 2007 年开发建设了处理能力为 50 kg/h 的放大试验装置。该装置采用下行式循环流化床技术,生物质热解的直接加热载体为砂粒。装置尺寸较传统流化床小,因而相同处理能力时投资略省。缺点是,如何克服或减少砂粒在高温情况下高速循环对设备造成的摩擦损耗。

华中科技大学煤燃烧国家重点实验室 2007 年完成了生物质热解液化小试装置研发,生物质处理量为 2 kg/h。在进行处理量百公斤级放大实验装置设计的过程中,采用了与上述 2 家研发单位不同的理念,即设计撬装式移动液化装置,尽量克服因生物质原料收集困难造成的推广不便。但后续进展未见报道,也没有推广的装置在运转。

广州迪森集团公司采用自行研发的快速携带床与多室流化床技术结合的反应技术,于 2006 年开始设计建设 3 000 t/a 的中试装置,2008 年成功进行了不同生物质原料的热解液化测试与装置运行。测试结果显示,生物质原油收率依原料不同而异,农作物秸秆为 55%,木材最高可达 70%,与世界先进水平相当。该装置的创新点在于使用热解产生的可燃气通过内燃机发电,用于装置的部分电力供应,从而提高了装置的能效。该公司还成功解决了生物油燃烧器技术,实现了利用生物油在锅炉和窑炉上的燃烧测试。公司于 2014 年建成了 1 万 t/a 生物质原油的生产示范装置,所产的生物质原油主要用于工业锅炉燃料油替代。

厦门大学、浙江大学、山东科技大学、中科院广州能源研究所、上海交通大学、华东理工大学等也开展过生物质快速热解液化的研究。

总体看来,经过近 20 年的努力,生物质快速热解液化技术在世界范围内已经较为成熟,具备了工业化推广的技术条件。尽管不同的热解工艺与装置还存在一些问题,如机械磨损、密封等,但并不妨碍该技术的推广应用。

2 生物质原油特点及利用技术发展现状

2.1 生物油的物理化学性质

生物质快速热解得到的生物质原油,常温下为黑褐色的液体,稍显黏稠,有刺鼻的烟熏气味,pH 2 ~ 4,密度约为 1.2 g/mL,低位热值 15 ~ 16 MJ/kg。生物质原油化学成分较为复杂,主要以酸、酚、酮、醛、醇、糖、芳香烃等形式存在,其水分含量 15% ~ 30%,氧含量 35% 以上,随原料不同,成分有所差异。表 1、表 2 中分别列出了某生物质原油的物理特性及元素组成。

表 1 某生物质原油物理特征分析

项目	pH	密度 (15℃)/ (kg·L ⁻¹)	高位热 值/(MJ· kg ⁻¹)	低位热 值/(MJ· kg ⁻¹)	固含量 质量分 数/%	倾点/ ℃	闪点/ ℃
平均值	2.6	1.201	17.67	15.80	0.10	-27.6	52.4

表 2 某生物质原油主要元素分析(质量分数)%

元素名称	C	H	O	S	N	Cl
指标	46.27	6.81	46.95	<0.01	<0.01	0.012

2.2 生物油应用技术进展情况

生物质原油固有的元素组成是在可再生能源领

域最接近化石原油组成的液体,因而一经出现,就受到重点关注,被认为是化石原油未来较为理想的替代物,但由于其热值低、化学成分复杂、酸性强、氧含量高、物理性质不稳定等因素影响,其应用受到一定限制。目前应用研究主要集中在以下几个方面。

2.2.1 燃料油替代

燃料油是原油加工过程中的一种成品油,低位热值 40 MJ/kg 以上,常用作电厂、船舶、冶金、工业锅炉、窑炉等的燃料。据统计,2010—2014 年期间,我国各类燃料油年均产量为 2 286.2 万 t,年均进口量 2 358.9 万 t,进口份额较大,且呈每年上升的趋势,因此以生物质原油替代部分燃料油作燃料,成为研究方向之一。

生物质原油直燃技术开发的重点主要在燃烧器烧嘴材质的选择、烧嘴的适应性优化设计、精确控制以及生物质原油质量的稳定性改进等。广州迪森集团在传统燃油燃烧系统基础上自主建立了生物质原油燃烧专用系统,对包括储罐、管道、燃烧器等过流设备和关键部件如喷嘴等进行了适应性改造,成功应用于模具焙烤炉,运行效果良好,但该系统须使用柴油作引燃油;荷兰 btg 公司 2009 年与 Stork 公司合作开发成功了生物质原油直燃技术,在工业窑炉上进行了试用;2008 年上海某专业燃烧器公司在传统燃油燃烧器的基础上也对生物质原油专用燃烧器进行了开发。目前,生物质原油直燃与控制技术已比较成熟,已能够满足工业应用的需要,但还需在使用寿命、生物质原油稳定性处理等方面进一步提高。

生物质原油替代燃料油仅是其初级应用,从经济性来看,竞争力不强。生物质原油的盈利销售价格为 1 200 ~ 1 300 元/t,按可比热值计,折算为燃料油售价为 3 000 ~ 3 250 元/t。根据近 10 年的原油-燃料油价格相关联数据测算,对应石油原油价格为 80 ~ 86 美元/桶。亦即,当原油价格低于 80 美元/桶时,生物质原油当作燃料油使用,经济性并不好。

2.2.2 气化生产合成气

生物质原油组成复杂,分离、处理难度大。但其主要含 C、H、O 3 种元素,因此通过高温气化的方式制取合成气,进而通过费托工艺合成化学品或燃料,也是生物质原油有效利用的重要途径之一。中海油新能源公司会同华东理工大学曾对生物质原油气化工艺做了模拟研究。模拟采用的原料主要元素组成见表 2,采用气流床气化炉、纯氧气化剂,气化温度 1 240℃,气化压力 6.5 MPa,模拟气化结果如表 3 所示。结果显示,生物质原油气化生产合成气技术上

是可行的,但与煤气化相比,由于生物质原油的价格较高,在当前能源结构形式下,经济性尚无竞争优势。

表 3 生物质原油气化模拟结果

名称	数值
有效气 CO + H ₂ (干基)体积分数/%	89.4
CO ₂ (干基)体积分数/%	8.37
有效气产率/(m ³ ·kg ⁻¹)	1.29
比油耗(合成气)/[kg·(1000 m ³) ⁻¹]	774
比氧耗(合成气)/[kg·(1000 m ³) ⁻¹]	257
碳转化率/%	99.0

德国 Karlsruhe 研究中心^[1]采用高压气流床气化炉,在温度高于 1 200℃ 和 8.0 MPa 的压力条件下,成功将生物质原油转化为无焦油的合成气。该研究机构开展的生物质制取高品质燃料的 3 个阶段(快速热解液化、生物质原油气化、合成)已全部完成了中试研究,证明了气化技术的可行性。

美国太平洋西北国家实验室、中科院广州能源研究所、华中科技大学^[2-3]等也在实验室条件下,探索考察了不同气化条件下生物质原油的气化情况。

从当前研究进展来看,生物质原油气化生产合成气技术路线总体上尚处于开发阶段,未得到工业化装置规模的验证,但借助于重油、渣油的成熟气化技术,生物质原油的气化在技术发展上是有前途的,关键是要解决好设备材质与腐蚀问题。

2.2.3 精制加工

对生物质原油进行精制,加工成车用燃料或化学品,是实现其自身价值的最好的应用方式。目前主要研究的技术包括催化加氢、催化裂解。

(1) 催化加氢

催化加氢是生物质原油精制加工研究的主要方向,即在催化剂存在下,将氧以水形式除去。目前催化剂多采用 Co-Mo/Al₂O₃、Ni-Mo/Al₂O₃、Ru/C、Pt/C 等。由于生物质原油热稳定性较差,因此多在较低温度下进行,或经两步加氢来实现,这也一定程度上增加了反应的难度。

UOP 公司 2012 年开发了深度加工技术,先把生物质原油中的氧通过催化加氢脱掉,再通过催化裂解和异构化反应制取生物燃料。该公司还计划将这一技术在示范工厂中应用。加拿大滑铁卢大学利用两段催化加氢脱氧,提高热值替代燃料油使用,或与化石原油掺炼,实验室路线已基本打通。

中国科技大学黄蜂等^[5]在低温情况下考察了不同均相催化剂的催化加氢效果;华南理工大学朱富楠等^[6]利用 Pt/C 催化剂将生物油中轻组分馏分段经过两步加氢,成功制取了醇类含氧液体燃料,提升了油品质量;郑州大学赵鸿杰等^[7]利用间歇式反应釜,对实验室制取的生物质原油进行了催化加氢研究,在 250℃、10 MPa、Ru/C 反应条件下,得到了氢质量分数 11.6%、热值 39.4 MJ/kg 的精制油,氧含量降低至质量分数 10% 以下,但收率较低,只有 40% 左右。

(2) 催化裂解

催化裂解是将生物质原油或经催化加氢后的大分子组分在催化剂的作用下裂解成小分子物质的过程,一般与催化加氢手段联合使用。杨浩等^[8]利用模型化合物及 HZSM-5 分子筛催化剂对生物质原油催化裂化的精制机理做了探讨与研究;张会岩等^[9]通过对生物质原油两段加氢后的产物进行不同条件的催化裂解制取烯烃与芳香烃的试验,探索该手段深加工的可行性。一些科研人员正在尝试一种新的处理思路,即在高压、中温条件下,对生物质原油催化裂化,脱除部分氧的同时,使 C、H、O 进行选择重组,从而提高有机相价值,这对催化剂提出了更高的要求。重组后的有机相期望可与化石原油实现混炼。

总体来看,用于生物质原油精制加工的催化加氢、催化裂化技术还处于实验室探索阶段,高效长寿命的催化剂没有开发出来,加氢、裂化工艺尚未成形,经济性也无从谈起。催化加氢技术发展前途较裂化技术有一定优势,但氢气的经济来源也是必须考虑的问题。从初步的实验室技术经济性评价来看,采用目前精练技术制备的车用燃料比利用化石原油炼制的产品成本高出 2 倍以上。

2.2.4 温和提质

鉴于生物中原油的不稳定性和与烃类物质的不混溶性,其储存与使用受到了很大制约,因此对初级提质技术的探索一直伴随着热解技术的发展而发展。常用的初级提质技术主要有初级分离、乳化、催化酯化。

浙江大学王琦等^[10]对樟子松生物质原油进行了分子蒸馏试验,成功将挥发性酸性组分、轻质组分、重质组分进行了分离,为下一步深加工奠定了基础;吕东灿等^[11]利用三正辛胺作为络合剂,对生物油中的乙酸进行了络合萃取研究,乙酸一次萃取率达到 74% 以上。

阮仁祥^[12]探讨了以辛醇作为乳化剂,对生物质原油进行分离与乳化,在分离出木质素低聚物和乙酸的同时,得到了接近常规燃料的乳化油;谭文英等^[13]研究了以失水山梨醇单油酸酯和聚氧乙烯失水山梨醇单油酸酯为混合乳化剂,甲醇为助乳化剂,对生物质原油进行乳化处理,得到了较为稳定的乳化油;张健^[14]利用非离子表面活性剂等复配的乳化剂,将生物油和柴油混合制备成乳化油,并在台架式柴油机上进行了尾气排放特性测试。

费雯婷等^[15]研究了在催化剂存在的条件下,利用甲醇对生物质原油进行催化酯化反应进行提质,并考察了酯化后的组成变化及存储稳定性的改善情况;Cheng 等^[16]在实验室条件下,利用硫酸化催化剂和正丁醇,以减压精馏的酯化方式对生物质原油进行了催化酯化,处理后的生物质原油含水率大大降低。

从目前几种温和提质技术的探索研究情况看,初级分离的工艺复杂,分离后的成分还需进一步处理,成本较高;乳化处理工艺较简单,但储存稳定性及乳化液性能尚需进一步提高,作为燃料使用仍受到一定限制;酯化的催化剂性能不完善,酯化反应速率缓慢,提高了酯化的复杂性。但作为有效而简单的提质手段,温和提质技术探索还应进一步加大研究力度。

3 结论与建议

(1) 生物质快速热解制取生物质原油技术是生物质能量富集的有效手段之一,特别是生物质原油特有的元素组成,成为唯一可能替代化石原油的可再生能源,未来发展前景看好。

(2) 生物质快速热解制取生物质原油技术在世界范围内已接近成熟,已初步具备工业化推广的技术条件,但生物质原油的精制、提质等深加工技术仍然在探索和发展中,无论气化制备合成气还是催化加氢、催化裂解、温和提质等,都未走出实验室。深加工提质技术已成为制约热解技术的推广和商业化的瓶颈,因此,应加大力量进行技术攻关,同时需进一步完善快速热解技术,使二者相互促进。

(3) 生物质原油精制加工成车用燃料或化学品,是实现其自身价值的最好的应用方式,也是最终的发展趋势,但技术难度很大。生物质原油气化或与重油等共气化制备合成气技术开发因具有良好的技术基础条件,后续合成技术也比较成熟,因此建议优先开发。

表1 生物质各组分的主要热解产物

组分	化合物	分子式	相对含量/%
纤维素 ^[3]	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	15.91
	左旋葡聚糖酮	C ₆ H ₆ O ₃	8.71
	5-羟甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₃	6.41
	二氧化碳	CO ₂	5.52
	左旋葡聚糖	C ₆ H ₁₀ O ₅	4.52
木聚糖 ^[4]	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	20.24
	乙酸	C ₂ H ₄ O ₂	20.11
	甲酸	CH ₂ O ₂	7.60
	5-羟甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₃	6.39
	二氢-4-羟基-2(3H)-呋喃酮	C ₄ H ₆ O ₃	3.56
	5-甲基糠醛	C ₆ H ₆ O ₂	3.37
木质素 ^[5]	丁香醛	C ₉ H ₁₀ O ₄	12.73
	糠醛	C ₅ H ₄ O ₂	11.62
	香草醛	C ₈ H ₈ O ₃	8.28
	十八碳二烯酸乙酯	C ₂₀ H ₃₆ O ₂	7.76
	2,6-二甲氧-4-丙烯基苯酚	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	5.45
	2,6-二甲氧基苯酚	C ₈ H ₁₀ O ₃	5.41

2 生物质内部金属离子对热解特性的影响

生物质在生长过程中会吸收土壤和空气中的一些无机营养元素(K、Na、Ca、Mg、Cl、S、P、Si等)参与其正常的代谢过程。与煤、石油、天然气等常规化石燃料相比,生物质中碱金属(主要是K、Na金属元

素)、碱土金属(主要是Ca、Mg金属元素)含量很高。

为了研究内部金属离子对热解特性的影响,通常采用水洗或酸洗的方法将生物质中的金属离子去除来进行研究。众多结果显示,酸洗对金属离子的脱出效果好于水洗,且不同酸的洗脱效果也不一样。王树荣等^[4]比较了不同洗涤去灰方式对热解特性的影响,结果发现,盐酸的去灰效果最好,对热解特性的影响也最大,硫酸次之,蒸馏水较差。热解活化能呈现出相同的趋势。王贤华等^[5]就无机盐矿物质对花生壳热解实验研究得出相同结论。杨昌炎等^[6]通过室温水洗、60℃热水洗以及质量分数0.5%硝酸洗涤等方法研究了生物质内部K⁺、Ca²⁺对玉米秸秆热解特性的影响,结果表明,不同的预处理方法对玉米秸秆结构及化学组成没有影响;酸洗好于水洗效果;K⁺、Ca²⁺等金属离子在热解中起着明显的催化作用,促使玉米秸秆转化形成更多的羰基化全物、CO₂和H₂O。Raveendran等^[7]对13种生物质进行了酸洗预处理,发现脱灰后生物质热解的挥发分产量增加,生物油产量提高,气体产量降低;脱灰增大了其有效比表面积,提高了生物油的热值。谭洪等^[8]进行了不同酸预处理对热解影响的实验研究,结果表明,酸洗明显降低了生物质中金属离子含量,使得热解后的气体和焦炭产量降低,焦油产量升高。Song等^[9]以稻壳为原料比较了不同温度下水洗和酸洗等预处理方法对热解特性的影响。由表2可知,酸洗脱出效果要好于水洗,且2种洗脱方

(上接第31页)

参考文献

- [1] 生物质快速热解制液体燃料的bioliq装置首次生产出汽油[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(2): 40.
- [2] 李理, 阴秀丽, 吴创之, 等. 生物质热解油气化制备合成气的研究[J]. 可再生能源, 2007, 25(1): 40-43.
- [3] 王贤华, 陈汉平, 贺瑞雪, 等. 生物质热解油的热解气化实验研究[J]. 太阳能学报, 2013, 34(1): 42-46.
- [5] 黄锋, 李文志, 商丽敏, 等. Ru, Rh, Pd, Ni/PPh₃均相催化精制生物油的试验研究[J]. 太阳能学报, 2013, 34(1): 75-81.
- [6] 朱富楠, 郑先伟, 鲁俊祥, 等. Pt/C催化生物油加氢制备含氧液体燃料[J]. 广东化工, 2014, 41(24): 3-5, 15.
- [7] 赵鸿杰. 生物油Ru/C催化加氢脱氧提质研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2011.
- [8] 杨浩, 王建红, 乔聪震, 等. 生物油模型化合物催化裂解精制机理[J]. 石油化工, 2012, 41(8): 876-879.
- [9] 张会岩, 肖睿. 水相生物油选择性加氢-催化裂解制取烯烃和芳

香烃的试验研究[J]. 工程热物理学报, 2012, 33(8): 1449-1452.

- [10] 王琦, 骆仲决, 王树荣, 等. 生物质快速热裂解制取高品位液体燃料[J]. 浙江大学学报, 2010, 44(5): 988-990, 1008.
- [11] 吕东灿, 刘运权, 王夺. 生物油中络合萃取乙酸的研究[J]. 化学工业与工程, 2013, 30(6): 32-36.
- [12] 阮仁祥. 生物油的精炼提质研究[D]. 合肥: 中国科技大学, 2011.
- [13] 谭文英, 许勇, 王述洋. 乳化剂及助乳化剂提高生物油/柴油乳化性能[J]. 农业工程学报, 2013, 29(24): 235-243.
- [14] 张健. 生物油乳化及其乳化液性质的研究[D]. 合肥: 中国科技大学, 2009.
- [15] 费雯婷, 刘荣厚, 周维奇, 等. 生物油催化酯化及其存储稳定性研究[J]. 太阳能学报, 2014, 35(11): 2177-2184.
- [16] Cheng Yi, Deng Xu-sheng, Liu Liu-jun, et al. Upgrading bio-oil by underpressure reaction rectification over catalysts supported by ZrO₂-Al₂O₃ [J]. Biomass Chemical Engineering, Jan, 2014, 48(1): 13-17. ■