

超临界醇类提质生物油的研究进展

胡士奇, 于凤文*, 胡敏, 雷同, 计建炳

(浙江工业大学化学工程学院, 浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室, 浙江 杭州 310014)

摘要: 综述了超临界醇类提质生物油的研究进展。介绍了反应条件对超临界醇类提质生物油的影响, 通过分析酸、醛、酮、酚 4 种生物油中不稳定组分所发生的反应, 探讨了生物油提质中主要的反应机理, 总结了催化剂的种类。最后对超临界醇类提质生物油的研究方向进行了展望。

关键词: 超临界流体; 醇类; 提质; 生物油

中图分类号: TQ519

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)11-0024-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.11.006

Progress of upgrading bio-oil by supercritical alcohols

HU Shi-qi, YU Feng-wen*, HU Min, LEI Tong, JI Jian-bing

(Zhejiang Province Key Laboratory of Biofuel, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: Progress of upgrading bio-oil by supercritical alcohols is reviewed. The effect of reaction conditions on the upgrading of bio-oil by supercritical alcohols is introduced. The main reaction mechanism of upgrading bio-oil is discussed by analyzing reactions of four unstable components, including acids, aldehyde, ketone and phenol. The types of catalyst are summarized as well. Finally, the research direction of upgrading of bio-oil by supercritical alcohols is proposed.

Key words: supercritical fluids; alcohols; upgrading; bio-oil

通常所说的生物油是指生物质通过快速裂解得到的液体产物, 具有原料可再生、来源广泛、能量密度较高、便于储存和运输等特点, 是一种潜在的化工原料和液体燃料来源^[1]。它由大量含氧有机化合物组成, 如酮、醛、醇、羧酸、酚、糖等^[2]。因此, 生物油的品质较低, 具有腐蚀性、化学不稳定性、黏度大、热值低、含水量高等不足, 阻碍了其被用作燃料或化学品原料。

生物油提质的方法有很多, 包括催化加氢、催化裂解、乳化、水蒸汽重整等。为了提高生物油的品质, 国内外开展了大量的实验研究。姚燕等^[3]在 60~140℃ 温度下使用 Ru/ γ -Al₂O₃ 催化剂对生物油轻质组分进行催化加氢。Hew 等^[4]使用 ZSM-5 催化剂催化裂解生物油产生汽油组分。Mahfud 等^[5]以正丁醇为溶剂和酯化原料, 通过蒸馏得到改质后的精制油品质显著提升。

超临界流体 (SCF) 是温度和压力同时高于其临界值的流体, 具有独特的性质。SCF 密度接近液体, 扩散系数和黏度接近气体, 因而不仅具有与液体溶剂相当的萃取能力, 而且在化学反应和分离过程中, 超临界流体的传质速率也远大于其处在液态下的速率^[6]。提质生物油所用到的最广泛的超临界流体

是醇, 特别是小分子醇。甲醇、乙醇等极性醇多年来被用于保持生物油均相, 减少其黏度和腐蚀性, 维持生物油的稳定^[7], 而且它相比于超临界水更能溶解大分子^[8-9], 还能在反应中作为供氢溶剂^[10]。临界条件相比于水也较温和些, 甲醇临界温度为 512.6 K, 临界压力为 8.20 MPa, 乙醇临界温度为 513.9 K, 临界压力为 6.22 MPa。因此超临界醇提质生物油有其独有的优势, 能够更好地溶解木质素低聚物和微碳, 减少聚合反应。

为了能够更深入地研究超临界醇类在生物油提质上的应用, 本文中分别从反应条件的影响、反应机理和催化剂的选择 3 个方面进行阐述。

1 反应条件的影响

1.1 温度的影响

温度会改变精制油的产率和组分。Li 等^[11]在超临界甲醇提质生物油中高沸点组分时, 温度从 250℃ 升至 290℃ 精制油的产率有所提高。Shin-young 等^[12]在超临界乙醇条件下用 Pd/C 催化剂提质生物油, 考察了 250、300、350℃ 得到的轻质油和重质油 (2 种不互溶的油, 重质油相对分子质量更大) 的产率, 结果表明, 随着温度的升高, 重质油产

收稿日期: 2016-03-25

基金项目: “863” 计划项目 (2014AA022103); 教育部博士点基金项目 (20103317110001)

作者简介: 胡士奇 (1992-), 男, 硕士生; 于凤文 (1967-), 女, 博士, 教授, 主要从事生物质能源和超声场强化传质过程、萃取分离技术研究, 通讯联系人, 0571-88320598, yufw@zjut.edu.cn。

率不断减小,轻质油产率不断增加。Dang 等^[13]考察了 260 ~ 300℃ 温度下精制油各种组分的变化,结果发现,随着温度的升高,酯明显减少,因为更高的温度会加速酯的水解,酮与酯有同样的规律,而醚随温度的升高有所增加。

温度的变化也会对结焦率产生影响。一方面,升高温度在一定程度上会促进结焦,Zhang 等^[14]在超临界乙醇条件下使用 Ni/SiO₂-ZrO₂ 催化剂提质生物油,结果表明,在 260、280℃ 并未检测出结焦,但当温度进一步提高至 300℃ 时结焦率为 11.4%。因为更高温度下会促进木质素低聚物的再聚合以及酚和醛的聚合^[15]。另一方面,Li 等^[11]在超临界甲醇条件下提质生物油高沸点组分时,温度从 250℃ 提高至 290℃,结焦率下降,因为高温还能促进超临界甲醇的醇解,减少结焦。

温度还与脱氧率呈正比,与含水量和黏度呈反比。Yang 等^[16]在超临界乙醇条件下采用水溶性分散型催化剂在醇油比为 2:1,4 MPa H₂ 条件下反应 60 min,考察温度在 280 ~ 370℃ 对提质的影响。结果表明,在 280℃ 时产物含水质量分数 9.9%,黏度 24.1 mm²/s,脱氧率 28.05%;而 370℃ 时含水质量分数只有 1.6%,黏度 8.8 mm²/s,脱氧率高达 74.24%。

温度提高还会增大气体产率。Shinyoung 等^[12]发现在温度为 250℃ 时气体产率为 16%,但升高到 350℃ 时气体产率升至 32%。

1.2 醇油比的影响

醇油比会影响到生物油中羧酸的酯化。Zhang 等^[17]在 250℃,7 MPa 的超临界乙醇体系下,乙醇和生物油体积比分别为 1:1、3:1、5:1 和 10:1 进行一系列实验,乙酸在醇油比为 (1 ~ 10):1 时反应后都消失,乙酸乙酯选择性随着醇油比的增大而提高,在 5:1 和 10:1 达到 100%。醇油比为 3:1 时产生的乙醚的含量要比醇油比 1:1 时低,说明醇油比增大乙醇的分子间脱水减弱。

醇油比还影响到结焦率。Dang 等^[13]考察了乙醇与生物油不同质量比 (5:1、3:1、2:1、1:1) 的结焦情况,发现随着醇油比减小,结焦率增加,例如在 260℃ 条件下随着醇油比减小,结焦率分别为 0.19%、0.35%、0.47%、1.53%。Zhang 等^[14]也得到同样的结论,他们认为随着醇油比的提高,生物油的有机大分子在超临界乙醇中能得到更好的溶解和分散,从而减少再聚合的发生。

因此在提质生物油中醇油比较高时能得到较好的精制油。

1.3 反应时间的影响

Zhang 等^[14]在 300℃,H₂ 压力 1.5 MPa,醇油比 4:1 的反应条件下研究反应时间 0 ~ 6 h 结焦率变化。结果发现结焦率在 1 h 就达到 10%,之后并未随反应时间延长而有明显的增加,这是因为温度较高时聚合反应比加氢反应和酯化反应速率更快。

随着反应时间的增加,分解反应也在不断地进行。Shinyoung 等^[12]在超临界乙醇条件下使用 Pd/C 催化剂,H₂ 压力为 3 MPa,随着反应时间的增加,气体产率都有提高。Wang 等^[18]分别以 D-纤维二糖和左旋葡聚糖作为生物油中糖类的模型化合物研究糖类的反应,当左旋葡聚糖在温度 275℃,压力 5 MPa H₂ 条件下反应时,发现随着反应时间从 2 h 提高至 8 h,单醇选择性从 56% 提高至 77%,二元醇从 15% 降至 3%,说明单醇是从二元醇分解得来,使用 D-纤维二糖也得到了类似的结果。

1.4 初始氢气压力的影响

Dang 等^[13]考察在使用 5% Pt/SO₄²⁻/ZrO₂/SBA-15 催化剂提质生物油时氢气初始压力的影响,结果显示,在其他条件相同时,2.0 MPa 时的结焦率要比 0.5 MPa 时低,这表示更高的氢气初始压力有助于抑制结焦生成。

Chen 等^[19]在 260℃ 的超临界乙醇条件下,添加 5% Pt/HZSM-5 催化剂,通过改变初始氢气压力来观察糠醛和乙酸 2 种模型化合物的反应情况。结果显示,初始氢气压力对乙酸转化率无影响,但当初始氢气压力从 0.5 MPa 提高至 1.0 MPa 时,糠醛转化率从 35.26% 提高至 62.94%,2.0 MPa 时又降回至 37.28%。

2 反应机理

酸、醛、酮、酚等在生物油中含量较高,它们存在于生物油是造成生物油具有腐蚀性、不稳定性和低热值等问题的主要原因。因此本文中就这几种组分在提质生物油过程中的反应机理进行讨论。

2.1 酸的反应过程及机理

酸具有腐蚀性,还能催化聚合反应^[14],因此除酸是提质生物油的重点之一,涉及除酸的最主要反应是酯化反应。

醇作为反应物,能与生物油中的酸通过酯化反应生成对应的酯^[20]。例如乙酸与乙醇酯化生成乙酸乙酯。酯化不是受反应速率控制,而是受反应平衡控制,当大量的醇(比如乙醇)存在时,即使反应会生成水,酸也能够近乎被完全酯化^[21]。

酸也会发生酯交换反应。酯交换是酯化反应的逆反应。崔洪友等^[22]在超临界甲醇条件下分别考察乙酸和丙烯酸的单独酯化及它们的共酯化,发现共酯化时丙烯酸转化率提高 11.46%,乙酸转化率降低 6.97%,这种现象与混酸酯化体系存在酯交换机理有关。尽管丙烯酸与甲醇的酯化反应进行较慢,但丙烯酸与乙酸甲酯之间的酯交换反应在超临界条件下可以很快地进行,从而提高丙烯酸转化率。

酸还会发生脱羧反应生成 CO₂。在高温下羧酸的 α-碳原子比较活泼,在超临界体系中不可避免会发生热分解脱羧^[18]。

羧酸还能进行加氢脱氧生成醛。Xu 等^[23]发现生物油本身并没有正丁醛,但是提质过程中却出现正丁醛和正丁醇缩醛产生丁醛二丁基乙酸醛,因此可以推断正丁醛能够由羧酸加氢脱氧等方式产生。

2.2 醛的反应过程及机理

醛存在于生物油的种类比较多,比如香草醛、丁二醛和丁香醛,还有呋喃类,比如糠醛。

生物油中醛会与醇发生缩醛反应产生醚键。Li 等^[20]在超临界甲醇提质生物油低沸点组分时,羟乙醛与甲醇发生缩醛反应生成 2,2-二甲氧基乙醇。醛在有氢气条件下会发生加氢反应,比如香草醛通过醛基加氢生成 4-甲基愈创木酚^[14]。

糠醛作为生物油中醛里最有代表性的组分,参与的反应机理被广泛研究。Chen 等^[19]在超临界乙醇条件下以糠醛和乙酸作为模型化合物研究糠醛的转化过程,得到了 4 种不同的反应机理:①加氢生成糠醇;②与乙醇发生缩醛反应最终生成糠醛缩二乙醇;③与乙醛发生醇醛缩合生成 2-呋喃丙烯醛;④脱羰基生成呋喃,进一步开环加氢缩醛后生成丁醛二乙缩醛。糠醛取代基能够通过加氢生成甲基取代环酮,比如 5-甲基糠醛加氢转化成 2-甲基环戊酮或 2-甲基-2-环戊烯酮。糠醛还会自聚合或与酚类化合物再聚合生成聚合物^[14],因此当糠醛与愈创木酚同时出现时,生物油的结焦就会更严重。

2.3 酮的反应过程及机理

酮和醇同样具有羰基,因此酮羰基也会发生加氢反应或者加氢脱氧反应。Chen 等^[21]在生物油提质过程中发现,主要成分羟基丙酮通过羰基加氢生成 1,2-丙二醇。Zhang 等^[14]发现生物油中的 4-羟基-3-甲基苯乙酮加氢脱氧生成异丁香酚。

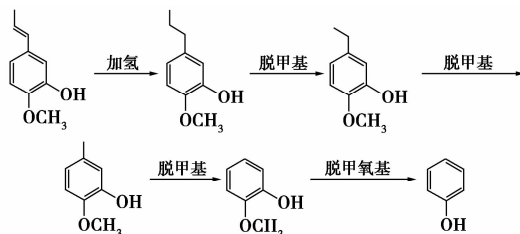
羟基丙酮作为酮类具有代表性的化合物,发生的反应也能代表酮在提质生物油过程中发生的反应。它能够被转化成酯、醇或者其他酮。Xu 等^[23]

发现在超临界正丁醇条件下,羟基丙酮经历 C—C 键的断裂和 C—O 键形成生成醋酸正丁酯。Li 等^[20]在超临界甲醇提质发现羟基丙酮 3 种不同的反应途径:①C—C 键的断裂和 C—O 键形成得到醋酸甲酯;②脱氢生成丙酮醛,与甲醇反应得到乳酸甲酯;③先生成中间产物丙酮酸,再得到 3-羟基-2-丁酮。羟基丙酮还会发生缩醛反应,伴随着加氢和脱水。

2.4 酚的反应过程及机理

酚类是原油和精制油的主要成分。酚类主要发生的也是加氢脱氧反应。然而只有羰基和不饱和键位于酚类物质的取代基才能够加氢成功,芳香环在提质过程中保持完整^[14]。另外,超临界条件不利于非缩合羟基转化,即不利于愈创木基酚羟基和 *p*-羟基苯基酚羟基的转化^[24]。

酚类的加氢脱氧反应主要发生在酚的取代基,特别是不饱和取代基上,反应包括脱甲氧基、脱甲基、碳碳双键加氢、脱羰基等。比如 4-烯丙基-2-甲氧基苯酚生成苯酚的过程^[25]。



3 催化剂的选择

3.1 非负载型催化剂

Peng 等^[26]分别使用 HZSM-5 (Si/Al = 22、100、200) 分子筛催化剂提质生物油,结果表明,具有强酸性(低 Si/Al 比)相比弱酸性(高 Si/Al 比)在超临界提质后能更有效地促进生物油重质组分的裂解反应。魏巍等^[24]同样使用不同 Si/Al 比的 HZSM-5 催化剂,发现增强催化剂的酸强度可以促进脂肪族羟基的转化,而只有酸性较弱的催化剂才能顺利转化非缩合酚羟基。

3.2 负载型催化剂

负载型催化剂包含有载体和负载的活性组分。由于超临界醇提质生物油反应多在加氢条件下进行,为了提高催化加氢效率,实验多采用金属作为活性组分,主要包括 Pt、Pd、Ru、Ni 等。Chen 等^[21]在分别使用 Ru/C、Pt/C 和 Pd/C 催化剂在超临界乙醇提质生物油时,发现使用 Ru/C 时产物中酚、醇和醚含量更高,使用 Pt/C 时酸和酯含量相对偏高,而使

用 Ru/C 时酮含量更高。Chen 等^[19] 分别使用 Pt/HZSM-5、Pd/HZSM-5、Ru-HZSM-5 和 Pt-Ni/HZSM-5 对生物油模型化合物糠醛加氢脱氧,结果只有当使用 Pd/HZSM-5 时得到糠醇和四氢糠醇,说明 Pd 对碳碳双键加氢能力更强。有时候为了加氢效果进一步提高,催化剂会负载多种金属。Li 等^[11] 分别在 $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 、 SiO_2 和 MgO 上负载 Pt 和 Ni 2 种金属,精制油产率分别达到 68.4%、67.1% 和 72.4%,这相比于只负载 Pt 的 63.1%、55.9% 和 65.1% 要高;结焦率分别为 8.0%、9.7% 和 14.1%,这比只负载 Pt 的 12.7%、17.5% 和 15.4% 要低。

催化剂的载体相对来说就比较丰富。第一种是氧化物,比如 Al_2O_3 、 SiO_2 、MgO、 ZrO_2 等;第二种是分子筛催化剂,比如 HZSM-5 和 SBA-15;第三种是活性炭。不同种类的催化剂载体提质生物油效果也有较大的差距。Li 等^[20] 分别使用 $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 、C 和 MgO 作为 Pt 的载体,结果表明,Pt/C 和 Pt/MgO 会促进醛转化成酯,而 Pt/ $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 会导致醛最后生成碳化物沉积。Chen 等^[21] 分别使用 Ru/C 和 Ru/HZSM-5 催化剂提质生物油,相比而言 Ru/HZSM-5 催化剂得到的产物 pH 更低,促进乙醇醚化脱水导致含水量更大,因此使用活性炭作载体得到的生物油品质会比用 HZSM-5 更好。载体上还可以负载超强酸,促进生物油的酯化和高分子质量分子的裂化。Tang 等^[27] 使用 $\text{Pd}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ 催化剂对生物油进行加氢、酯化和裂化,得到的精制油中的醛、酮和酸都有大量的减少,并生成稳定的化合物,pH 从 4.3 升到 5.7,热值则从 17.4 MJ/kg 提高到 20.1 MJ/kg。

4 结语

超临界醇类提质生物油通过减少酸、醛、酮、酚等不稳定组分,得到的精制油生物燃料化学稳定性较好,热值进一步提高,黏度减小,将来可替代汽油或柴油燃烧,因此超临界醇类提质生物油具有良好的前景。但是酚类的转化率偏低,产物的品质还需要进一步提高,另外超临界条件下反应所需能耗较大,因此今后研究的重点要放在以下 3 个方面:①寻找更高效催化剂和优化反应条件来提高产物的品质;②加强对提质反应机理等方面的理论探究;③研究产品经济效益,优化工业设计降低能耗成本,为以后工业化生产打下基础。

参考文献

[1] 阮仁祥. 生物油的精炼提质研究[D]. 合肥:中国科学技术大

学,2011.

- [2] Zhang Qi, Chang Jie, Wang Tiejun, *et al.* Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research[J]. *Energy Convers Manag*, 2007, 48(1): 87-92.
- [3] 姚燕, 王树荣, 骆仲决, 等. 生物油轻质馏分加氢试验研究[J]. *工程热物理学报*, 2008, 29(4): 715-719.
- [4] Hew K L, Tamidi M Tyusup S, *et al.* Catalytic cracking of bio-oil to organic liquid product (OLP) [J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101(22): 8855-8858.
- [5] Mahfud F H, Melián-Cabrera I, Manurnug R, *et al.* Biomass to fuels: upgrading of flash pyrolysis oil by reactive distillation using a high boiling alcohol and acid catalysts [J]. *Process Saf Environ*, 2007, 85(5): 466-472.
- [6] 李淑芬, 张敏华, 唐韶坤, 等. 超临界流体技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [7] Xiu Shuangning, Abolghasem S. Bio-oil production and upgrading research: A review [J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2012, 16(7): 4406-4414.
- [8] Jun Y, Eiji M, Shiro S. Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols [J]. *J Wood Sci*, 2006, 52(6): 527-532.
- [9] Li Hui, Yuan Xingzhong, Zeng Guangming, *et al.* The formation of bio-oil from sludge by deoxy-liquefaction in supercritical ethanol [J]. *Bioresour Technol*, 2010, 101: 2860-2866.
- [10] Cláudio D, José V de O, Maria G R V, *et al.* Supercritical fluid extraction of a high-ash Brazilian coal: Extraction with pure ethanol and isopropanol and their aqueous solutions [J]. *Fuel*, 1997, 76(7): 586-591.
- [11] Li Wang, Pan Chunyan, Li Sheng, *et al.* Upgrading of high-boiling fraction of bio-oil in supercritical methanol [J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(19): 9223-9228.
- [12] Shinyoung O, Hyewon H, Hang S C, *et al.* Investigation of chemical modifications of micro- and macromolecules in bio-oil during hydrodeoxygenation with Pd/C catalyst in supercritical ethanol [J]. *Chemosphere*, 2014, 117: 806-814.
- [13] Dang Qi, Luo Zhongyang, Zhang Jixiang, *et al.* Experimental study on bio-oil upgrading over $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2/\text{SBA-15}$ catalyst in supercritical ethanol [J]. *Fuel*, 2013, 103: 683-692.
- [14] Zhang Xinghua, Chen Lungang, Kong Wei, *et al.* Upgrading of bio-oil to boiler fuel by catalytic hydrotreatment and esterification in an efficient process [J]. *Energy*, 2015, 84: 83-90.
- [15] Heitner C, Dimmel D, Schmidt J. Lignin and lignans: advances in chemistry [M]. Florida: CRC press, 2010.
- [16] Yang Tianhua, Jie Yefei, Li Bingshuo. Catalytic hydrodeoxygenation of crude bio-oil over an unsupported bimetallic dispersed catalyst in supercritical ethanol [J]. *Fuel Process Technol*, 2016, 48: 19-27.
- [17] Zhang Qing, Xu Ying, Li Yuping, *et al.* Investigation on the esterification by using supercritical ethanol for bio-oil upgrading [J]. *Appl Energy*, 2015, 160: 633-640.
- [18] Wang Yin, Robertus H V, Giovanni B, *et al.* Catalytic upgrading of sugar fractions from pyrolysis oils in supercritical mono-alcohols over Cu doped porous metal oxide [J]. *Appl Catal B*, 2015, 166/167: 56-65.

度所对应的饱和蒸汽压,于是,原料液在进入闪蒸器后会急速地部分气化,从而达到分离提纯的目的。多效蒸发中各级凝液逐级闪发节能措施可视为多级闪蒸的一种。多级闪蒸不像多效蒸发有温差的限制,相邻两级可以设计比较小的温差,在给定的条件下,可以设计成更多的级数,而使得供热量很低。多级闪蒸较多效蒸发防垢性能好,且可循环利用废热和低品位热能^[3-6]。目前,多级闪蒸技术主要应用在海水淡化工业中。并取得了较好的经济效益。

1.4 热力蒸汽再压缩技术(TVR)

热力蒸汽再压缩技术属于热泵技术的一种,蒸发过程产生的二次蒸汽由于其能量的损耗,不能直接作为自身的热源,只能作为次效或次几效的热源。如作为本效热源必须给予额外能量,增加蒸汽的温度和压力,提高热焓值。而热力蒸汽再压缩技术采用蒸汽喷射压缩器即可达到要求。蒸发沸腾后得到的低品位的二次蒸汽一部分在高压工作蒸汽的带动下进入喷射器混合,使得温度和压力升高后,重新进入蒸发器的加热室当作加热蒸汽使用,来加热料液。剩余的二次蒸汽则会进入冷凝器进行冷凝,从而达到节能的目的。从效能上来讲,相当于增加了一效蒸发器^[2-10]。因此节能效果可达到60%左右,但蒸汽喷射压缩器只能压缩一部分二次蒸汽,还是会造成能量的损耗。且用来引射的工作蒸汽需要很高的压力,因此在应用中还是有一定的局限性。

1.5 机械蒸汽再压缩技术(MVR)

机械蒸汽再压缩技术作为新时代的蒸发技术,在蒸发界已引起越来越多的关注。该技术是在1917年由瑞士 Sulzer-EscherWyss Ltd 发明的,并在1925年安装了世界上第一台 MVR 设备^[7]。在国

外,早在20世纪50—60年代,MVR技术已广泛应用在蒸发工业中,但国内对MVR的研究起步较晚,直到20世纪80年代,随着国内对蒸汽压缩机的研究不断成型,MVR技术的节能效果才重新被国人重视。

机械蒸汽再压缩技术的工作原理是:原料液经预热进入蒸发器中,蒸发沸腾产生二次蒸汽,经过分离器进行分离提纯后,进入蒸汽压缩机,使得二次蒸汽的温度、压力、热焓值得到大幅度的提升,得到的高品位的二次蒸汽可以重新进入蒸发器内替代新鲜蒸汽进行换热,于是除了启动该系统时,需要通入一点蒸汽外,只要产生二次蒸汽,就可关闭新鲜蒸汽的加入,完全利用了二次蒸汽的全部能量^[6-13]。

机械蒸汽再压缩技术的主要设备有预热器、蒸发器、蒸汽压缩机、气液分离器。在该系统中,预热器主要选用结构简单的板式换热器,可以用二次蒸汽冷凝下来的余热和蒸发得到的浓缩液的余热来对原料液进行预热,也可以进行电加热。对蒸发器的研究,目前在该系统中应用最多的蒸发器是降膜蒸发器,最近的研究中,水平管降膜蒸发器凭借着高传热效率、设备体积小等优点已经越来越受到青睐,该系统中研究重点主要在蒸汽压缩机上,压缩机的作用是将低品位的二次蒸汽经过加压后得到高品位的蒸汽,所以蒸发压缩机工作效率的高低直接影响MVR系统的节能效果,目前国内的压缩机主要还是依赖于进口,根据蒸发量的不同需要,在MVR系统上应用最多的是离心式压缩机和罗茨式压缩机,离心式压缩机主要应用在蒸发量较大的蒸发系统中,当所需蒸发量较小时,则需选用罗茨式压缩机。气液分离器的作用是净化气相,使纯化后的二次蒸汽

(上接第27页)

[19] Chen Wen, Luo Zhongyang, Yang Yi, *et al.* Upgrading of bio-oil in supercritical ethanol; Using furfural and acetic acid as model compounds[J]. *Bioresour*, 2013, 8(3): 3934-3952.

[20] Li Wang, Pan Chunyan, Zhang Qijun, *et al.* Upgrading of low-boiling fraction of bio-oil in supercritical methanol and reaction network[J]. *Bioresour Technol*, 2011, 102(7): 4884-4889.

[21] Chen Wen, Luo Zhongyang, Yu Chunjiang, *et al.* Upgrading of bio-oil in supercritical ethanol; Catalysts screening, solvent recovery and catalyst stability study[J]. *J Supercrit Fluid*, 2014, 95: 387-393.

[22] 崔洪友, 马成亮, 李志合, 等. 生物油中反应性化合物对羧酸在超临界甲醇中酯化的影响[J]. *燃料化学学报*, 2011, 39(5): 347-354.

[23] Xu Xingmin, Zhang Changsen, Zhai Yunpu, *et al.* Upgrading of bio-

oil using supercritical 1-butanol over a Ru/C heterogeneous catalyst: role of the solvent[J]. *Energy Fuels*, 2014, 28(4): 4611-4621.

[24] 魏巍, 陈平, 楼辉, 等. HZSM-5 催化剂上超临界乙醇中生物油催化提质及检测方法研究[J]. *浙江大学学报: 理学版*, 2012, 39(1): 67-70.

[25] Shinyong O, Hyewon H, Hang S C, *et al.* The effects of noble metal catalysts on the bio-oil quality during the hydrodeoxygenative upgrading process[J]. *Fuel*, 2015, 153: 535-543.

[26] Peng Jun, Chen Ping, Lou Hui, *et al.* Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub- and super-critical ethanol[J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100(13): 3415-3418.

[27] Tang Zhe, Lu Qiang, Zhang Ying, *et al.* One step bio-oil upgrading through hydrotreatment, esterification, and cracking[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 6923-6929. ■