

科研与开发

秸秆蒸汽汽爆、固态发酵处理结合 快速热解制液体燃料

杨昌炎^{1,2}, 姚建中², 林伟刚², 丁一刚¹, 李定或¹, 吴元欣¹

(1. 武汉工程大学化工与制药学院 新型反应器与绿色化工重点实验室, 湖北 武汉 430073;

2. 中国科学院过程工程研究所多相反应实验室, 北京 100080)

摘要:为了改善生物质热解油的品质, 引入了蒸汽汽爆、固态发酵对生物质进行了分级处理脱除其中半纤维素和纤维素, 降低了生物质的羧基和羟基含量。研究了生化处理改变生物质组分对其快速热解及其热解产品的影响。结果表明, 汽爆、发酵处理使得焦产率增加, 油产率略有增加, 热解气产率降低; 除汽爆处理增加了 CO₂ 外, 汽爆、发酵处理对热解气形成的规律影响较小; 汽爆、发酵处理脱除半纤维素、纤维素后, 醋酸降低了 36% ~ 49%, 羟基丙酮减少了 25.0% ~ 38.5%, 而酚类产物明显增加。油品的热值也由原麦秸的 16 ~ 17 MJ/kg 增加到 22 ~ 24 MJ/kg。

关键词: 秸秆; 蒸汽汽爆; 固态发酵; 快速热解; 生物油

中图分类号: S216

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2006)S1 - 0126 - 05

A combination process of straw steam-explosion and solid-state fermentation with fast pyrolysis for producing liquid fuels

YANG Chang-yan^{1,2}, YAO Jian-zhong², LIN Wei-gang², DING Yi-gang¹, LI Ding-huo¹, WU Yuan-xin¹

(1. Hubei Key Laboratory of Novel Reactor & Green Chemical Technology, School of Chemical Engineering & Pharmacy,

Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China; 2. Laboratory of Multiphase Reaction, Institute

of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: To improve the quality of bio-oil from biomass pyrolysis, the method of stagewise treatments of steam-explosion and solid-state fermentation is introduced and the effect of the treatments on fast pyrolysis of wheat straw has been studied. By the treatments, some cellulose and hemicellulose in biomass was removed, and the content of carboxyl and hydroxyl decreased greatly. The experiments show that the stagewise treatments of straw increase char yield, and bio-oil yield slightly, but decrease gas yield. They hardly affect the regularity of straw pyrolysis except for CO₂ yield from steam-explosion. And the content of acetic acid decreased by 36% - 49%, that of 1-hydroxy-2-propanone decreased by 25.0% - 38.5%, and phenols increased due to the treatments. The heating value of bio-oil raised from 16 - 17 MJ/kg to 22 - 24 MJ/kg.

Key words: straw; steam-explosion; solid-state fermentation; fast pyrolysis; bio-oil

生物质能是一种直接或间接通过绿色植物的光合作用, 将太阳能转化为化学能固定和储存在生物体的能量。生物质主要包括农林植物、农林业废弃物、水生植物、城市生活垃圾等。生物质能具有可再生性、硫含量低、污染小、分布广、储量等特点, 是一种可持续发展的清洁能源和战略能源^[1]。快速热解技术能将生物质(12 ~ 15 MJ/kg)转变成便于储存运输、具有替代石油的潜力的液体燃料-生物油(bio-oil), 干基收率为60% ~ 75%(质量分数), 受到广泛关注^[2]。目前国内外相继开发多种快速热解技术和工艺方法^[2-3], 然而这些直接通过生物质快速热解得到燃料油的含氧量较高(35% ~ 45%)、酸度

大(pH 为 2 ~ 3)、热值较低(16 ~ 20 MJ/kg)、稳定性较差。因此研究者又采用酸洗预处理与热解结合^[4]、快速热解与生物发酵集成^[5]以及热解催化^[6]等方法试图改善生物油品质, 但这些都存在着各自解决的难点。

生物质主要由纤维素、半纤维素、木质素组成, 这些成分的含氧量、碳氢比、化合物结构、各官能团含量各不同, 并极大地影响生物质热解及其产品和性质, 而关于这方面的报道较少。中国科学院过程工程研究所从生物质全利用角度出发, 提出了生物质的蒸汽汽爆、固态发酵分级处理结合快速热解技术制备液体燃料^[7]。本文利用该技术, 通过蒸汽汽

收稿日期: 2005 - 11 - 15

基金项目: 国家重点基础规划(973)资助项目(2004CB719700); 国家“863”计划资助项目(2003AA514023)

作者简介: 杨昌炎(1969 -), 男, 博士, 讲师, 主要从事化学反应工程方面的研究, 027 - 87195671, ychy1969@163.com。

爆、固态发酵分级处理得到纤维素、半纤维素、木质素含量依次变化的3种物料来研究分级处理后的生物质组成对热解的影响,主要考察350~650℃范围热解产品分布、气体成分变化以及液体中酸、醛、酮和酚的成分变化,并为进一步理论研究和工业放大做指导。

1 实验部分

1.1 实验原料

麦秸来自北京郊县,汽爆麦秸、发酵麦秸来自中国科学院过程工程研究所国家生化重点实验室。3种麦秸的化学组成及工业分析^[8]如表1所示。

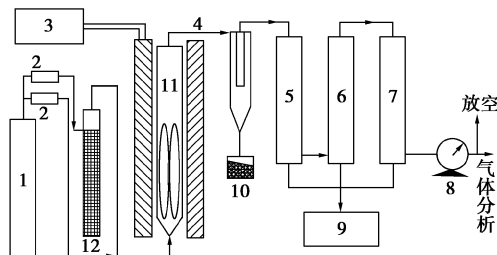
表1 麦秸、汽爆麦秸、发酵麦秸的化学组成分析及

样品	工业分析					质量分数/%	
	纤维素	半纤维素	木质素	水分 ^①	灰分	挥发分	固定碳
麦秸	40.4	20.7	19.8	4.1	11.9	71.0	17.2
汽爆麦秸	45.6	11.3	23.2	4.0	11.8	68.9	19.3
发酵麦秸	26.3	8.5	44.2	4.0	13.6	67.7	18.8

注:①湿基为基准。

1.2 实验装置

实验装置由加料器(自行设计)、喷动床热解器、控温系统、气-固分离器、热解蒸汽冷凝系统、气体采样收集系统、气相色谱分析组成,其工艺流程如图1所示。



1—氮气瓶;2—质量流量计;3—控温系统;4—分离器;5—热水冷凝器;6—冰盐水冷凝器;7—干冰丙酮液冷凝器;8—湿式流量计;9—热解液收集系统;10—半焦收集系统;11—热解器;12—加料器

图1 喷动床快速热解生物质的工艺流程图

喷动床热解器,床高1000 mm、内径40 mm、底部锥角60°,材质1Cr18Ni9Ti不锈钢,其外部为三段控温的电炉供热;分离器为内置金属滤网的旋风分离器;热解蒸汽冷凝系统由热水冷凝器(温度为60~100℃)、冰盐水冷凝器(NaCl冰水混合液,温度0~5℃)、干冰丙酮液冷凝器(温度-40~-30℃)所组成;热载体为0.315~0.355 mm的石英砂。热解实验条件:总流化气流量0.6 m³/h;进料率4 g/min;气

体停留时间约1 s;升温速率约600℃/min以上,考察温度范围为350~650℃。

称取200 g麦秸粉装入加料器中,待炉温升至预定温度,开启加料器,麦秸粉由已定量的气体携带进入喷动床中,迅速与砂子传热;热解产生的焦炭和热解蒸汽由载气(N₂)输出反应器,并进入旋风分离器中分离焦炭,热解蒸汽则经过三段冷凝器冷凝收集即热解液,不可凝气体则经过湿式流量计定量后,采用气袋收集送气相色谱仪分析;热解液经过预分离后送色质联用分析;麦秸粉和已冷却的固体焦炭送去工业分析,测定其灰分和湿含量。每个实验点均为2次测量的平均值。

1.3 实验方法

1.3.1 气体分析

气体样品采用SP-3420型气相色谱仪(北京分析仪器厂)分析。气体的定性采用标准气体保留时间对照,定量则采用校正因子归一获得。色谱条件为:载气为氩气,初温50℃,保留6.5 min,然后以升温速率20℃/min升至150℃后,保留15 min。

1.3.2 产品产率计算

焦炭产率采用灰分平衡计算,气体产率采用N₂平衡计算,液体产率则采用质量守恒获得,具体计算方法参见文献[9-10]。

1.3.3 液体产品分析

预分离:取5g热解液体样品,用蒸馏水(样品与水的体积比为1:10)于0~5℃环境下混合搅拌30 min后离心分离;水相采用二氯甲烷/乙醚混合物(按水相与溶剂相体积比为1:2)连续萃取3次,再将萃取相在低于40℃下蒸去溶剂,得到萃取物(主要为含酸、醛、酮类等低分子产物^[11]),再用丙酮稀释进行色谱分析。

GC/MS分析:色质联用仪型号为HP6890/5972,色谱柱为HP-20M,其色谱条件:溶剂延迟3 min,载气为氩气,流速为1 mL/min,分流比40:1;初温60℃,保留5 min,然后以升温速率10℃/min升至220℃后,保留15 min。质谱条件为:EI电离,电子电压70 eV,离子源温度250℃,扫描范围33~500 amu。定性采用NIST98谱库对照检索,定量采用校正因子归一法。

2 结果与讨论

2.1 蒸汽汽爆、固态发酵分级处理对热解产品分布的影响

图2示出了蒸汽汽爆、固态发酵分级处理对秸

秆快速热解形成的气、液、固产品产率的影响变化。在实验范围内,麦秸气体产率随热解温度的升高呈现增长趋势,在 420 ~ 520℃ 时约为 15% ~ 18% (质量分数,下同),520℃ 以后迅速增加,至 620℃ 时产率达到 44%;麦秸液体产率呈现先增大后减小的变化趋势,并呈现出极值,在 420 ~ 520℃ 时其产率为 50% ~ 56%,最大液体产率约为 56%,520℃ 以后液体产率迅速下降,至 620℃ 时其产率仅为 35%;麦秸固体产率随热解温度的增加呈现缓慢下降趋势,即由 420℃ 的 35% 下降到 620℃ 的 25%。

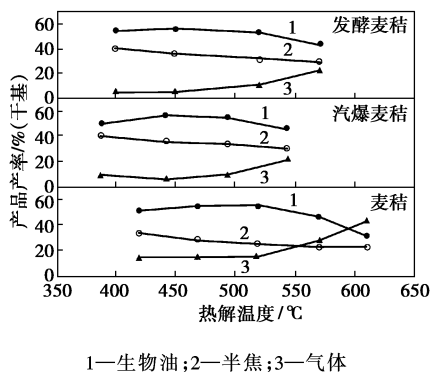


图 2 分级处理对秸秆快速热解产品产率的影响

蒸汽汽爆处理麦秆后,气体产率由 380℃ 的 8% 增加到 550℃ 的 21%;液体产率则呈现先增加后减小,并在 430 ~ 470℃ 形成极大值,约为 58%;固体产率呈现出缓慢下降趋势,由 380℃ 的 42% 下降到 550℃ 的 31%。

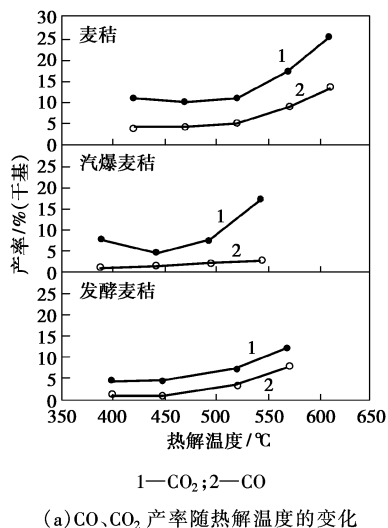
相似地,固态发酵处理麦秆后,在 400 ~ 570℃ 的热解温度范围内,气体产率由 400℃ 的 6% 增加到 24%;液体产率在 440 ~ 470℃ 出现极大值,约为 57.5%;固体产率则由 400℃ 的 41% 缓慢降低到 570℃ 的 31%。

图 2 说明,秸秆经过汽爆、发酵后,形成最大液体产品的温度有所提前,其值也稍有提高;在相同热解温度范围内,固体产率增加明显,气体产率则呈减少趋势。导致这些现象的原因在于秸秆经过汽爆和发酵处理后,结构疏松,热解更容易;另外,汽爆、发酵处理脱除了秸秆的部分纤维素和半纤维素,增加了木质素含量,使得焦炭增加,热解气体减少。

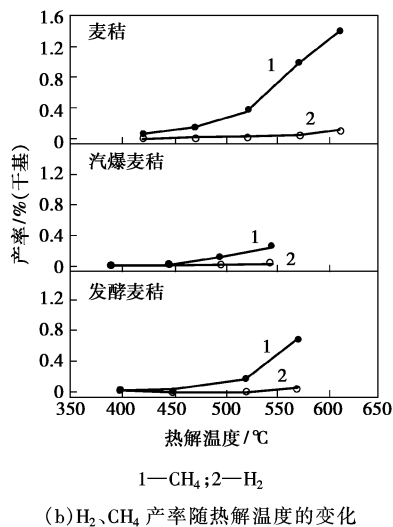
2.2 蒸汽汽爆、固态发酵分级处理对气体组成及分布的影响

图 3 分别示出了蒸汽汽爆、固态发酵分级处理后,3 种麦秸热解气的 CO_2 、 CO 、 H_2 、 CH_4 以及 C_nH_m 等烃类气体产率随热解温度的变化。随着热解温度的升高,热解气体包括 H_2 、 CH_4 、 CO_2 、 CO 和不饱和烃

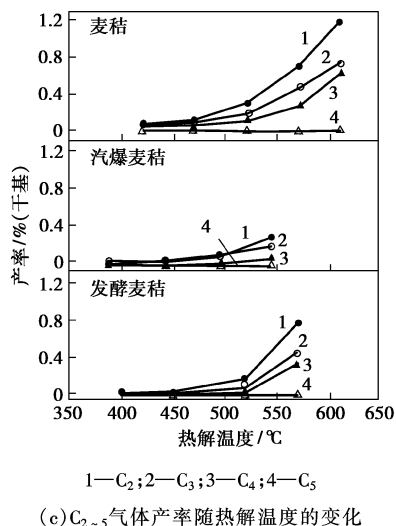
类气体产率增加,并均在 520 ~ 550℃ 处开始迅速增加。这些均表明热解温度增加,增大了裂解反应速度,促进了热解蒸汽的二次反应和深化裂化,导致产生更多的 CH_4 、 CO 、 CO_2 等气体。



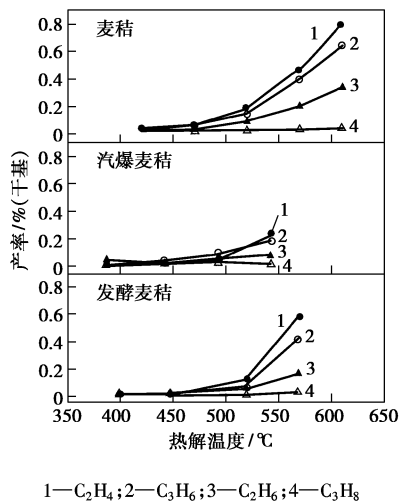
(a) CO 、 CO_2 产率随热解温度的变化



(b) H_2 、 CH_4 产率随热解温度的变化



(c) C_2 - C_5 气体产率随热解温度的变化



(d) C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、C₃H₈ 产率随热解温度的变化

图3 分级处理的麦秸快速热解气的产率及组成随热解温度的变化

比较图3各图, C₁₋₄气体产出顺序: C₁ > C₂ > C₃ > C₄; 产出的 C₂₋₃气体中, 乙烯、丙烯等烯烃明显高于烷烃, 另外实验也表明 C₄ 中丁二烯类产出高于其他气体。这些结果均表明, 纤维素类生物质热解时脱羟基的吡喃环会进一步断裂形成不饱和 C₂₋₃ 烃类和少量的 C₄ 不饱和烃类气体。

图4表明了3种物料热解气组成随热解温度的变化。可看出热解气的主要成分为 CO₂ 和 CO, 占总热解气的95%以上, 且 CO₂ 含量高于 CO。不过, 随着热解温度的升高, CO₂/CO 的比值逐渐降低。

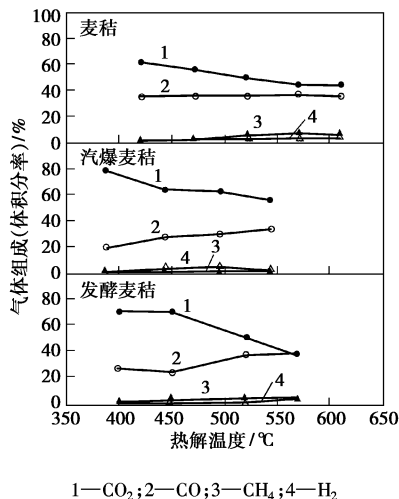


图4 热解气体组成随热解温度的变化

热解气的产生可解释如下: 上述麦秸主要含有通过 β-苷键连接的吡喃环型碳水化合物, 如纤维素等, 当这些物质受热分解时, 相邻羟基容易缩合脱水, 释放出 H₂O; 苷键容易断裂形成含吡喃环的化合

物如左旋葡萄糖、纤维二糖等, 左旋葡萄糖等糖类物质受热解会进一步降解形成羟基乙醛等低分子产物, 并释放出 CO 和 CO₂ 气体^[12]。当温度进一步升高, 由于热解体系具有足够能量断裂吡喃环, 加之含金属矿物少量灰分的作用, 更促进了吡喃环均裂和异裂反应, 放出大量 CO₂、CO, 并产生不饱和烃类气体, 通过自由基反应会形成 H₂ 和极少量的烷烃气体, 热解蒸汽的二次反应也会促使 CO₂、CO、CH₄ 等气体的生成, 如不饱和脂肪酸进一步分解形成烯烃, 并放出 CO₂ 气体; 可逆放热反应 $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ 在高温时不利于 CH₄ 的生成^[10]。

热解气成分表明, 汽爆、发酵的分级处理降低了热解气的产率, 而未影响各组分产出的变化规律, 如烯烃高于烷烃, CO 和 CO₂ 高于其他气体, C₁₋₄ 的产量高低顺序等。然而, 秸秆经汽爆处理后, 产生的 CO₂ 明显高于其他2种物料, 可能由于汽爆使得秸秆产生了小分子物质, 并附带形成酸性物质, 这些物质脱羧形成 CO₂ 放出; 在热解温度范围内, 麦秸及汽爆麦秸产生的 CO₂ 高于 CO, 而发酵麦秸到 570°C 时出现 CO₂ 开始低于 CO 的趋势, 这可能由于发酵处理增加了秸秆木质素含量, 而木质素的增加促进了 CO 产出。

2.3 蒸汽汽爆、固态发酵分级处理对热解液体产品的影响

为了进一步得到分级处理对生物质热解的影响, 采用 GC-MS 对不同秸秆热解油成分进行了分析。在 450~470°C 时, 3种秸秆热解油的二氯乙烷/乙醚所获得的萃取物的量相当, 因此可以通过其总离子流图(略)来对比分析, 具体成分及相对含量如表2所示。

3种秸秆热解油中二氯甲烷/乙醚萃取物主要为羟基丙酮、1-羟基-2-丁酮、乙酸、丙酸、糠醛、2-羟基-3-甲基环戊烯酮等产物。分级处理使得羟基丙酮减少了 25%~38.5%, 汽爆导致羟基丙酮减少强于发酵, 结合表1说明了羟基丙酮不仅是纤维素热解产物, 也是半纤维素的热解产物; 乙酸由于分级处理减少了 36%~49%, 表明乙酸主要来源于半纤维素热解; 汽爆使糠醛大大降低, 而发酵又使糠醛增加, 这表明糠醛既可以由半纤维素热解产生, 也可由纤维素热解产生; 汽爆、发酵分级处理后, 秸秆中木质素含量增加, 进而使得热解油中酚类产品增加。

另外, 通过对上述温度时热解油的高热值分析表明, 原麦秸热解油的为 16~17 MJ/kg, 汽爆麦秸的为 18~20 MJ/kg, 而发酵麦秸的为 22~24 MJ/kg, 由

表 2 不同秸秆热解油的二氯甲烷/乙醚萃取物成分对比

序号	停留时间/min	化合物名称	麦秸(面积百分数)/%	汽爆麦秸(面积百分数)/%	发酵麦秸(面积百分数)/%
1	4.94	1-羟基 2-丙酮	19.0	11.67	14.28
2	5.36	羟基乙醛	1.38	—	1.66
3	6.42	环戊 2-烯 1-酮	2.48	2.54	3.73
4	6.89	2-甲基环戊 2-烯 1-酮	1.10	—	1.19
5	7.18	1-羟基 2-丁酮	4.52	4.06	4.64
6	9.75	乙酸	23.43	14.95	11.93
7	10.54	糠醛	4.36	1.80	4.11
8	11.06	1-乙酰基 2-丙酮	3.91	3.89	2.66
9	11.73	3-甲基环戊 2-烯 1-酮	2.33	2.24	0.89
10	11.92	2-乙酰基呋喃	—	—	1.21
11	13.30	丙酸	3.81	2.42	3.92
12	14.40	5-甲基糠醛	—	—	1.02
13	15.70	2,3-二脱水呋喃 2-酮	1.99	2.74	1.98
14	17.75	3-甲基 2-戊烯 4-酮	0.87	0.92	1.21
15	18.10	2-呋喃甲醇	0.78	1.22	3.09
16	20.35	2,5-二脱水呋喃 2-酮	4.54	6.70	7.67
17	21.74	丁烯酸	0.76	—	0.97
18	23.36	2-羟基 3-甲基 2-环戊烯 1-酮	7.06	10.65	5.45
19	24.56	2-甲氧基苯酚	3.06	—	4.62
20	27.73	2-甲氧基 4-甲基苯酚	0.72	—	—
21	29.34	苯酚	1.19	1.18	1.02
22	35.03	2-甲氧基 4-烯基苯酚	0.48	2.71	0.72
23	37.10	2,6-二甲氧基苯酚	1.56	2.35	2.25
24	43.21	5-羟甲基糠醛	—	1.25	0.99
25	56.16	对苯二酚	—	0.79	1.40

此可见汽爆、发酵分级处理有利于生物油的热值提高,乙酸含量降低,从而提高了油的品质。

3 结语

自行设计的喷动流化床、加料器、气-固分离器和冷凝系统能实现生物质热解制液体燃料稳定、连续运行;蒸汽汽爆、固态发酵分级处理生物质,使得热解气产率降低,焦炭产率增加,热解油产率略有提高,且热解油中乙酸、羟基丙酮大大降低,油品热值大大提高;组合蒸汽汽爆、固态发酵和快速热解不仅利于充分利用生物质资源,而且可以改善液体燃料的品质。

参考文献

- [1] McKendry P. Energy production from biomass: 1. Overview of biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83(1): 37-46.
- [2] Bridgwater A V, Peacocke G V C. Fast pyrolysis processes for biomass [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000, 4(1): 1-73.
- [3] 吴创之, 马隆龙. 生物质能利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [4] Brown R C, Radlein D, Piskorz J. Pretreatment processes to increase pyrolytic yield of levoglucosan from herbaceous feedstocks[J]. *ACS Symposium Series*, 2001, 784: 123-132.
- [5] So K S, Brown R C. Economic analysis of selected lignocellulose-to-ethanol conversion technologies[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 1999, 77/78/79: 633-640.
- [6] Bridgwater A V. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass[J]. *Catalysis Today*, 1969, 29: 285-295.
- [7] 姚建中, 杨昌炎, 林伟刚, 等. 汽爆秸秆发酵剩余物热解制备液体燃料的方法及装置: 中国, 200510011104. 3[P]. 2005-01-11.
- [8] 轻工业部造纸研究所. GB/T 2677-1981 造纸原料的分析方法[S]. 北京: 国家标准局, 1981.
- [9] 王杰广, 吕雪松, 姚建中, 等. 下行床煤拔头工艺的产品产率分布和液体组成[J]. *过程工程学报*, 2005, 5(3): 1-5.
- [10] 任铮伟, 徐清, 颜涌捷, 等. 流化床生物质快速裂解制液体燃料[J]. *太阳能学报*, 2002, 23(4): 462-466.
- [11] Oasmass A, Kuoppala E, Gust S, et al. Fast pyrolysis of forestry residue. 1. Effect of extractives on phase separation of pyrolysis liquids [J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(1): 1-11.
- [12] Piskorz J, Radlein D S, Scott D S. On the mechanism of rapid pyrolysis of cellulose[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1986, 9(1): 121-137. ■

欢迎登陆现代化工网站

现代化工网站是由中国化工信息中心《现代化工》编辑部主办的,目前开通近 10 年,已成为编辑部和外界联系的重要纽带和科技信息发布的窗口。为了丰富内容,为浏览者提供更多有价值的信息,编辑部已对网站进行了全新改版。改版后的现代化工网站不但可以提供电子版期刊内容,同时增设了“焦点论坛”、“专家介绍”、“企业推介”、“跨国公司动态”、“科技动态”、“行业信息”、“新技术新产品推介”、“会展信息”、“产品展示”等全开放栏目。欢迎登陆现代化工网站 <http://www.xdhg.com.cn>。