

生物质热解与热解油精制

刘宝勇, 郭 贞, 郭庆杰, 陈 爽, 刘会娥

(中国石油大学(华东) 化学化工学院 重质油国家重点实验室, 山东 东营 257061)

摘 要: 生物质是人类的第四大能源来源, 同时也是绿色可再生资源。热解是生物质最重要的热化学转化方式, 包括慢速热解和快速热解, 后者是目前研究的重点, 主要得到生物油产品。本文中介绍了热解原理和原料性质、温度、加热速率、停留时间及矿物质对热解的影响, 综述了热解反应器的性能, 并重点介绍了循环流化床和自由落下床两种反应器, 讨论了热解催化剂和热解油精制方式(包括催化加氢和催化裂解), 最后预测了生物质热解研究的发展趋势。

关键词: 生物质; 热解; 生物油; 精制

中图分类号: TK6, Q81

文献标识码: A

文章编号: 1008-5548(2007)03-0039-05

Pyrolysis of Biomass and Upgrading of Bio-oil

LIU Bao-yong, GUO Zhen, GUO Qing-jie,
CHEN Shuang, LIU Hui-e

(State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, School of Chemistry and
Chemical Engineering, China University of Petroleum, Dongying
257061, China)

Abstract: Biomass is the fourth largest source of energy for human being, and is a green renewable resource also. It is very important to develop and utilize biomass. Pyrolysis including slow pyrolysis and fast pyrolysis is one of the most important approaches of biomass thermochemical conversion. Fast pyrolysis aiming to gain tar is the focus of current research. Principle of pyrolysis was presented in detail. The effects of properties of feed, temperature, heating rate, residence time and mineral matter on pyrolysis process were discussed. The characteristics of circulating fluidized beds and free-fall reactors (typical pyrolysis reactors) were described. In addition, pyrolysis catalysts and upgrading methods of bio-oil which include catalytic hydrotreatment and catalytic cracking were discussed. The new development of biomass pyrolysis was predicted.

Key words: biomass; pyrolysis; bio-oil; upgrading

随着煤、石油和天然气等不可再生化石燃料可

收稿日期: 2006-09-21, 修回日期: 2006-12-04。

项目编号: 教育部科学技术重点项目, 编号: 105106; 山东省科技攻关重点项目, 编号: 2004GG2207015。

第一作者简介: 刘宝勇(1981-), 男, 硕士研究生。E-mail: liu81919@yahoo.com.cn。通讯联系人: 郭庆杰(1967-), 男, 博士, 教授, 博士生导师。电话: 0546-8396753, E-mail: qjguo@mail.hdpu.edu.cn。

开采量的日益减少和人们对环境保护的日益关注, 生物质作为一种理想的绿色可再生能源来源得到了世界各国的普遍重视。生物质泛指绿色植物, 而作为研究对象的生物质一般包括木材及其加工废料(如木屑)、农作物及其废料(如秸秆、花生壳、谷糠、稻壳和甘蔗渣)和城市固体垃圾等。生物质一直是人类赖以生存的重要能源来源, 仅次于煤、石油和天然气而居于世界能源消费总量的第四位。在世界能耗中, 生物质能约占 14%, 在发展中国家平均占 35%, 其中很多国家总能源的 90%以上由生物质提供^[1]。生物质分布广泛, 其优点是挥发分高、灰分低、硫和氮含量低、燃烧时对环境污染小。

开发利用生物质的途径主要有热化学法、生物化学法、化学法和机械萃取法等。生物质的热化学转化技术已经成为世界各国开发利用生物质的重点研究方向。在生物质热化学转化方式中热解是最重要的方法。热解与其他热化学方法相比优势在于: 在中温和常压下生产, 工艺简单, 成本低, 装置容易小型化。主要产品的比例可以通过控制反应参数(如温度、加热速率、活性气体和加热时间)来控制。通常按温度、加热速率、固体停留时间(反应时间)和颗粒大小等实验条件, 可将热解分为慢速热解和快速热解。慢速热解和快速热解的主要差别见表 1。此外, 温度高于 700 的快速热解主要得到气体产品。由于生物油具有易存储、易运输和能提供有价值的化工原料等诸多优点, 所以以最大限度得到生物油为目的的快速热解是目前研究的重点。

2 热解原理

生物质热解是指在隔绝空气或通入少量空气或蒸气条件下, 生物质大分子的化学键发生断裂形成

表 1 慢速热解和快速热解的主要差别

热解类型	热解温度 / °C	升温速率 / °C·s ⁻¹	停留时间	主要产物
慢速热解	<400	<10	从几分钟到几天	焦炭
快速热解	500~600	10 ³ ~10 ⁴	1s以内	生物油

过程。生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,它们的热解速率、机理和路径各不相同。半纤维素最不稳定,在 225~325 °C 分解;纤维素分解温度较窄,在 300~375 °C 分解;木质素结构最复杂,表现出很明显的热稳定性,在 250~500 °C 分解,在 310~420 °C 分解最快。纤维素和半纤维素主要产生挥发性物质,木质素主要产生炭。

生物质热解过程主要经历 3 个阶段,即脱水、挥发物的分解析出和炭化。其具体过程是^[2]:热量传递到颗粒表面,并由表面传递到颗粒内部;由外至内进行热解,产生挥发分和炭,挥发分中可凝气体冷凝得到一次生物油。在多孔生物质颗粒内部的挥发分将进一步裂解,形成不可凝气体和二次生物油。同时,离开颗粒的挥发分在穿越周围的气相组分时发生二次裂解。热解的一般工艺流程见图 1。

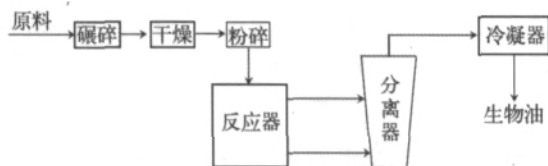


图 1 热解工艺流程图

3 影响热解的参数

影响生物质热解过程的因素是多方面的,原料性质(组成和尺寸)、操作条件(温度、加热速率、停留时间和压力)和反应器形式都会影响热解过程和产品性质。低温、高加热速率和短气体停留时间可以得到多的液体产品,低温和低加热速率可以得到多的焦炭,高温、低加热速率和长气体停留时间可以得到多的燃料气体。

3.1 原料性质(组成和尺寸)

生物质种类、组成、粒径等性质显著影响生物质的热解行为和产物分布。

生物质组成结构相近,都是由相似的结构单元通过各种桥键(如—O—、—CH₂—等)连接而成,这些基本的结构单元中具有较少的综合芳香环数、较多的脂肪烃结构以及更多数量及种类的含氧官能团。生物质中 H/C 原子比较高,热解中有利于气态烷烃或轻质芳烃的生成;而 O/C 原子比高,表明含有氧桥键(—O—)的各种基团容易断裂形成气态挥发性产物^[3]。生物质中挥发分含量高,则炭产率低。热解产物的分布也受到水含量的影响。

粒径影响热解过程的反应机制。当粒径小于 1 mm 时,热解过程为反应动力学控制;当粒径大于 1 mm 时,热解过程为传热和传质控制^[2]。谭文英等^[4]发现,在升温速率一定时,平均热解速率随原料颗粒尺寸的增大趋于减小;高升温速率时,其减小程度大于低升温速率时。在升温速率相同时,颗粒尺寸增大,最大失重速度点对应的温度趋于增大,且升温速率越高,增大越明显。

3.2 温度

在生物质热解过程中,温度是一个很重要的影响因素,它对热解产物分布、组分、产率和热解气热值等都有很大的影响。反应温度提高,挥发分的析出量显著提高。随着热解温度的升高,焦炭收率减少,但焦炭中的碳和固定碳含量增加,这使焦炭的热值增加^[5]。热解温度在 500 °C 以下时,生物油产率随温度升高而增加;在 500~600 °C 之间时,生物油产率达到最大;热解温度超过 600 °C 以后,生物油产率随温度的升高而减少,气体产率增加,半焦产率下降^[6]。

3.3 加热速率

低加热速率有利于焦炭的生成,高加热速率利于生物油的生成。提高加热速率,物料颗粒能更快达到热解温度,有利于发生热解反应。但也会使颗粒之间反应不充分,使在相当高的温度下热解仍然进行。通过热重分析可以发现^[7]:提高加热速率,最大失重率也增加,差热主峰向低温区移动;低的加热速率时,生物质颗粒内质量和热量传递的阻力较大,而提高加热速率,则有利于促进质量和热量传递,提高转化率;最终热解温度也受到加热速率的影响,活化能随着加热速率的提高,先增加后减少。

3.4 停留时间

同一温度下,停留时间增加,挥发分的析出量也增加,直到挥发完全为止。在一定温度下,随着挥发分停留时间的增加,热解油收率降低,而气体和焦炭收率增加。为尽量得到液体产品,需要尽量减少挥发分的停留时间,以便除去一次热解产生的气体,从而抑制二次热解反应的发生。在温度和加热速率一定的条件下,固相停留时间越短,产物中气体所占比例越多,而固体所占比例越少。

3.5 矿物质

进料性质的不同对生物质热解有着显著的影响,矿物质含量是其中的一个重要影响因素。不同生物质矿物质含量不同,生物质包含的矿物质元素主

要有 Si、Ca、K、Na 和 Mg 等,同时含有少量的 S、P、Fe、Mn、Al 等^[8]。生物质中矿物质含量会影响生物质的热解特性、产品分布及产品性质。杨昌炎等^[9]研究了矿物质含量对生物质热解的影响,发现矿物质含量增加,使挥发分减少,热解油收率降低,焦炭和热解气增加,生物油中酸含量和低分子产物增加;金属矿物质存在,会使热解反应活化能降低,从而使热解温度降低,热解油最大产率的对应温度也降低。

4 热解反应器

反应器类型及其加热方式的选择是各种热解技术路线的关键,在很大程度上决定产品的最终分布。常用的制取生物质液体燃料的反应器都具有加热速率快、反应温度适中和气体停留时间短等特点。设计和选用热解装置时需考虑很多因素,包括原料湿度、颗粒大小、预处理、反应器构型、供热、热传递、加热速率、反应温度、蒸气停留时间、二次热解、焦炭的分离、灰分的分离和液体收集等^[10]。常见的生物质热解装置有:固定床、流化床、烧蚀反应器、循环流化床、旋转锥反应器、自由落下床反应器和携带床反应器等。常见反应器加热方式^[11]和特点见表 2。

循环流化床是最流行的热解反应器。其操作简便,可以通过调节颗粒的循环速率保持适宜的固相浓度和良好的气固接触状况。同时,也能大范围改变固体停留时间,实现连续操作;生产能力大,温度便于控制,相对能耗少,投资少、维修费用低,便于放大。因此,在热解研究中循环流化床应用较多。

利用循环流化床进行生物质热解,需要解决生物质的流化问题。大部分生物质形状不规则,密度小,含水量大,粒度差别大,颗粒之间容易搭桥、搭接,一般无法正常流化。通常采用添加廉价的易流化

惰性颗粒,如砂子等,使其与生物质构成双组分混合物,这样可实现正常流化。郭庆杰等^[12]研究发现,形状规则生物质与惰性颗粒混合物最小流化速度可由 Chiba 公式预测,而形状不规则生物质与惰性颗粒混合物流化曲线相差较大,无法得到混合物最小流化速度经验预测式。在生物质和砂子双组分体系中,两者的粒径、密度和质量都会影响最小流化速度。RAO 等^[13]研究了稻壳、锯末和花生壳粉末与砂子双组分体系,并得出了混合物最小流化速度公式,该公式适用于雷诺数小于 20 及生物质含量小于 15%的情况,混合物最小流化速度随生物质颗粒粒径的增大而增大。生物质含量增加,则最小流化速度增加,但含量达到一定比例后,混合物不能流化。适当增加流化速度可以减轻床层分层。

循环流化床由流化床和闭路循环系统组成,利用气固分离装置将带出颗粒回收后返回床层底部,实现颗粒在装置中的循环。LAPPAS 等^[14]的中试循环流化床装置见图 2。装置由不锈钢制造,主要由垂直上升管反应器、流化床再生反应器、气提塔和提升管组成。同时专门设计制造了螺旋加料系统,包括漏斗和螺旋加料器。该装置中使用一种无机催化材料来影响传热和二次蒸气相反应。在此装置上进行了生物质的闪速热解,液体收率为 70%。

自由落下床反应器是一种快速热解反应器,热解原料在反应器中自由落下时,靠吸收辐射热而使温度在很短时间内升温到很高的温度(如 800 或 1000^{°C}),并发生热解^[15]。自由落下床反应器广泛应用于实验室中研究煤的热解和直接脱硫,设备简单、操作方便、产品易于分离。近年来有学者开始将自由落下床反应器应用到生物质的热解研究中。

LI Shiguang^[16]等采用自由落下床反应器(如图 3)通过生物质的快速热解制取富氢气体。该装置反

表 2 常见热解反应器的加热方式和特点

反应器类型	加热方式	反应器特点
循环流化床	床内焦炭气化加热砂子	高传热速率,气固接触良好,连续生产,放大容易。粒度要求小于 6 mm。生物质颗粒流态化困难,需要加入砂子改善流化效果。
流化床	热惰性气体、部分气化、火管	内部温度和浓度均匀,传热和传质速率高,运行简单,结构简单,适宜放大。粒度要求小于 2 mm。
旋转锥反应器	器壁加热、热砂	通过离心力输送生物质和砂子,运行时不需要载气,体积小,结构紧凑,效率高,速度快,但耗能高。
自由落下床反应	器壁加热	原料在反应器中自由降落,吸收辐射热升温热解。设备简单、操作方便、产品易于分离。
烧蚀反应器	器壁加热	能处理大颗粒原料,设计紧凑,供热存在问题。
携带床反应器	焦炭燃烧、热砂	传热速率低,气固混合效果差,粒度要求小于 2 mm。

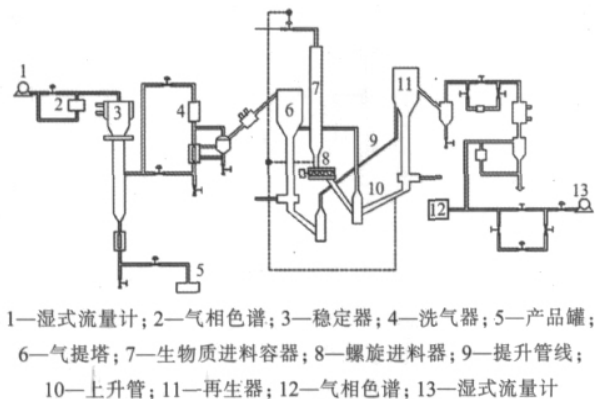


图2 循环流化床装置简图

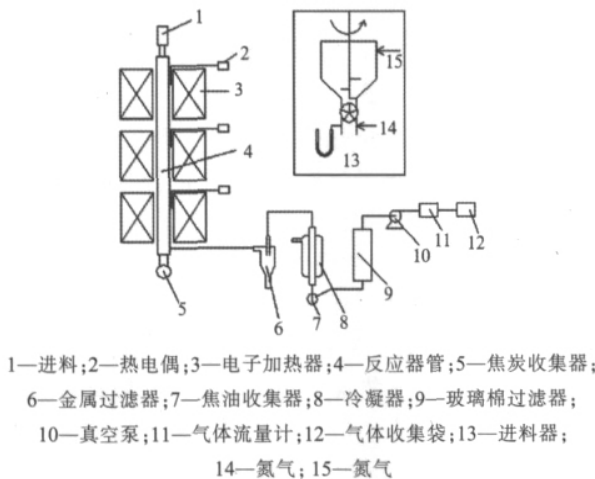


图3 自由落下床反应器简图

应管长 1.8 m, 内径 20 mm, 由 3 个电加热器同时加热, 顶部采用螺旋进料器。实验所得气体产品中 CO 和 H₂ 的总收率在 55 % 以上。

5 热解催化剂

在热解过程中选择使用合适的催化剂有利于提高产品的选择性和产品质量。催化剂的种类、加入量都会对产物产率、分布和组分产生影响。应用到热解过程的催化剂主要有金属氧化物、金属盐和分子筛催化剂等, 不同催化剂的催化效果不同。常见催化剂的催化效果见表 3^[17~19]。

加入催化剂后, 目的产物的收率随催化剂加入量的增加而增加, 但达到一定量之后继续加入, 影响不再明显。不同催化剂对热解过程产生不同的影响。WANG 等^[20]研究了 6 种无机化合物的催化作用。Na₂CO₃、NaOH、Na₂SiO₃ 和 NaCl 等钠盐降低生物质热解温度, 并且钠盐碱性越强, 温度降低的效果越

表 3 常见催化剂的催化效果

催化剂种类	催化效果
碱金属盐和碱土金属盐	促进焦炭和气体产生, 阻碍生物油的生成, 但生物油品质提高; 碱金属盐促进裂变和歧化反应, 碱土金属盐则显著影响单糖碎片的重整和异构化过程。
ZSM-5 分子筛	能提高生物油品质, 但降低生物油产率; 使生物油分子量分布整体降低, 且随着催化剂温度的升高进一步降低; 催化剂温度低时, 生物油中的氧主要转化为 H ₂ O, 催化剂温度高时, 主要转化为 CO 和 CO ₂ ; 催化热解油中的芳香烃和多环芳香烃浓度随催化剂温度的提高而有所增加。
金属氧化物	对生物质热解制取富氢气体有催化作用, 其中 Cr ₂ O ₃ 的催化效果最好。
碳酸盐	对生物质热解制取富氢气体有催化作用

好, 而 TiO₂ 和 HZSM-5 提高一些生物质的热解温度。碱性催化剂 Na₂CO₃、NaOH 和 Na₂SiO₃ 降低最大失重率, 而 NaCl 和 HZSM-5 增加最大失重率, TiO₂ 对此没有影响。钠盐催化剂促进焦炭生成, 进而增强反应放热, TiO₂ 和 HZSM-5 对反应热效应影响不大。

6 热解油品的精制

不同生物质在不同的热解条件下得到的生物油性质和组分差别很大。快速热解虽然得到的生物油数量多, 但含氧量比慢速热解要高。生物油中的含水量大、氧含量高、粘度大、稳定性差、热值低, 限制了它的使用领域。因此, 对热解生物油进行精制显得尤为重要。目前, 对生物油的精制主要有催化加氢和催化裂解两种方法。

热解过程中形成的液体产品可以被分为两相: 水相和油相。ZHANG 等^[21]将油相在高压釜中以 1, 2, 3, 4- 四氢化萘为供氢溶剂, 以硫化的 Co- Mo- P/γ- Al₂O₃ (200 目) 为催化剂进行催化加氢精制。研究发现, 转化率和精制油收率随温度的升高而增加, 但增加到一定值之后, 变化不再明显。气体收率随温度升高而稳定增加, 焦炭收率随温度升高急剧降低, 在温度达到 360 °C 以后, 随温度的提高变化很少。最佳的反应条件是温度维持在 360 °C 左右, 反应时间不超过

表 4 催化加氢和催化裂解的操作条件和特点

精制类型	操作条件	特点
催化加氢	高压 (10 ~ 20 MPa), 有氢气 (由供氢溶剂提供) 和催化剂存在。	成本高, 操作中常由于结焦而发生反应器堵塞和催化剂严重失活等问题。
催化裂解	中温、常压, 有催化剂存在	成本低, 热化学方式, 结焦率高, 得到的燃料品质低。

30 min, 冷氢压控制在 2 MPa。热解油与精制油差别显著, 前者可溶于甲醇, 而后者是油溶性的。

在催化裂解过程中, 催化剂于中温、常压下通过热化学方法将热解油大分子裂解为小分子。将氧元素以 CO 、 CO_2 和 H_2O 的形式脱除, 最终将热解油转化为可直接利用的液体燃料。催化裂解均采用酸性催化剂, 其中 HZSM-5 分子筛是催化裂解精制生物油最常用的催化剂, 另外还有 Y 型分子筛和磷酸铝类分子筛等催化剂。HZSM-5 分子筛的酸性位具有催化活性, 能促进生物油组分的脱氧、脱羧基和脱羰基, 同时生物油也发生裂解、低聚、烷基化、异构化、环化和芳构化等副反应^[2]。温度、催化剂粒度、质量空速和溶剂都会影响精制油的收率。郭晓亚等^[23]使用 HZSM-5 催化剂进行生物油催化裂解精制, 发现反应温度不宜太高, 以 380 为最适宜温度; 催化剂粒度小, 利于反应进行; 质量空速对裂解反应影响较大, 当空速为 3.7 h^{-1} 时最佳; 加入溶剂后也会改善反应状况。

7 结 语

我国生物质资源丰富, 开发生物质热解技术具有非常重要的现实意义。作为一种理想的绿色可再生能源, 生物质的高效工业化开发利用是一个亟待解决的问题。基于现有的研究成果, 建议开展以下工作: (1) 在实验和理论分析的基础上开发高效快速热解新技术, 开发新型高效反应器, 降低生物油成本; (2) 加大对生物油精制技术的研究, 开发低成本、高效率的精制工艺路线; (3) 拓展精制油产品的新用途, 制定产品生产和使用的标准, 鼓励使用生物油。

参考文献(Reference):

- [1] KÜCÜK M M, DEMIRBAS A. Biomass conversion processes[J]. *Energy Conversion and Management*, 1997, 38(2): 151.
- [2] 吴创之, 马隆龙. 生物质能现代化利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 199-201.
- [3] 李水清, 李爱民, 严建华, 等. 生物质废弃物在回转窑内热解研究—I. 热解条件对热解产物分布的影响[J]. *太阳能学报*, 2000, 21(4): 333-340.
- [4] 谭文英, 王述洋, 关晓平, 等. 白桦粒度对其热解特性的影响[J]. *东北林业大学学报*, 2003, 31(2): 78-80.
- [5] DEMIRBAS A. Effect of temperature on pyrolysis products from four nut shells[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2006, 76(1-2): 285-289.
- [6] 米铁, 陈汉平, 高斌, 等. 生物质的流化床热解实验研究[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2005, 33(9): 71-74.
- [7] HAYKIRI-ACMA H, YAMAN S, KUCUKBAYRAK S. Effect of heating rate on the pyrolysis yields of rapeseed[J]. *Renewable Energy*, 2006, 31(6): 803-810.
- [8] RAVEENDRAN K, GANESH A, KHILART K C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics[J]. *Fuel*, 1995, 74(12): 1812-1822.
- [9] 杨昌炎, 姚建中, 林伟刚, 等. 矿物质对生物质热解的影响及其解决方案[J]. *化学与生物工程*, 2005, (10): 17-19.
- [10] BRIDGWATER A V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, 51(1-2): 3-22.
- [11] BRIDGWATER A V, MEIER D, RADLEIN D. An overview of fast pyrolysis of biomass [J]. *Organic Geochemistry*, 1999, 30(12): 1480-1483.
- [12] 郭庆杰, 张 锴, 张济宇, 等. 生物质和惰性颗粒二组分混合物的最小流化速度[J]. *煤炭转化*, 1999, 22(1): 92-96.
- [13] RAO T R, RAM BHEEMARASETTI J V. Minimum fluidization velocities of mixtures of biomass and sands[J]. *Energy*, 2001, 26(6): 633-644.
- [14] LAPPASA A, SAMOLADA M C, IATRIDIS D K, et al. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals[J]. *Fuel*, 2002, 81(16): 2087-2095.
- [15] 李世光, 徐绍平. 煤与生物质的共热解[J]. *煤炭转化*, 2002, 25(1): 7-12.
- [16] LI Shi-guang, XU Shao-ping, LIU Shu-pin et al. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas[J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(8-10): 1201-1211.
- [17] 廖艳芬, 王树荣, 骆仲决, 等. 金属离子催化生物质热裂解规律及其对产物的影响[J]. *林产化学与工业*, 2005, 25(2): 25-30.
- [18] WILLIAMS P T, NUGRANAD N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks[J]. *Energy*, 2000, 25(6): 493-513.
- [19] 张秀梅, 陈冠益, 孟祥梅, 等. 催化热解生物质制取富氢气体的研究[J]. *燃料化学学报*, 2004, 32(4): 446-448.
- [20] WANG Jun, ZHANG Ming-xu, CHEN Ming-qiang, et al. Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass[J]. *Thermochimica Acta*, 2006, 444(1): 110-114.
- [21] ZHANG Su-ping, YAN Yong-jie, LI Ting-chen, et al. Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(5): 545-550.
- [22] VITOLO A, BRESCI B, SEGGINI M, et al. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles[J]. *Fuel*, 2001, 80(1): 17.
- [23] 郭晓亚, 颜涌捷, 李庭琛, 等. 生物质裂解油催化裂解精制[J]. *过程工程学报*, 2003, 3(1): 91-95.