

林木生物质热裂解液化制备胶黏剂技术经济分析

任学勇, 张继宗, 常建民, 苟进胜

北京林业大学木质材料科学与工程研究所, 北京 100083

摘要 将热裂解液化得到的生物油作为清洁化工原料用于制备酚醛树脂胶黏剂是林木生物质高效利用的重要方式。本文介绍了林木生物质热裂解液化制取生物油及生物油制备胶黏剂的技术概况, 对比分析了生物油的利用方式, 以河北地区年 4000t 处理量规模为例, 对林木生物质热裂解液化生产线设备组成及投资规模、生物油生产成本和生物油替代苯酚制备酚醛树脂胶黏剂的经济效益等进行了探讨。分析表明, 河北地区年 4000t 处理量的林木生物质热裂解液化项目投资约为 250 万元, 生物油的实际生产成本约为 1200 元/t, 将生物油全部用于制备酚醛树脂胶黏剂的直接经济效益至少可达 330 万元/a。林木生物质热裂解液化制备胶黏剂项目技术经济效益显著, 具有良好的发展和应用前景。

关键词 林木生物质; 热裂解液化; 生物油; 胶黏剂; 技术经济分析

中图分类号 TS69

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.17.010

Technical and Economical Analysis on Forest Biomass Pyrolysis Liquefaction for the Preparation of Adhesive

REN Xueyong, ZHANG Jizong, CHANG Jianmin, GOU Jinsheng

Institute of Wood Based Material Science and Engineering, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China

Abstract An important and efficient way for forest biomass utilization is to prepare the phenol-formaldehyde resin adhesive by taking bio-oil from its pyrolysis-liquefied as a clean chemical raw-materials. The technical progress in pyrolysis liquefaction of forest biomass and preparation of environmental adhesive with bio-oil was introduced. The approaches of bio-oil usage were comparatively analyzed. By taking the process capacity of 4000t in Hebei Province as example, equipment composition and investment scale of biomass pyrolysis liquefaction production line, the cost of bio-oil, and economic benefits of phenol-formaldehyde resin with bio-oil instead of phenol were analyzed and discussed. Analysis shows that the investment of forest biomass pyrolysis liquefaction project with the capacity of 4000t in Hebei Province is about 2.5 million RMB Yuan, and the actual production cost of bio-oil is about 1200 RMB Yuan per ton, the direct economic benefit when all bio-oil are used to prepare the phenol-formaldehyde resin adhesive is up to 3.3 million RMB Yuan per year. The project of forest biomass pyrolysis liquefaction for the preparation of adhesive is a kind of advanced and mature technology that has significant economic benefits and with good prospects for the development and applications.

Keywords forest biomass; pyrolysis liquefaction; bio-oil; adhesive; techno-economic analysis

0 引言

生物质能源在节能减排、环境保护、替代能源等方面具有不可替代的重要作用, 已经成为世界各国高度关注和竞相发展的热点。热裂解液化技术是最具发展潜力的生物质能利

用技术之一^[1-2], 可以将低能量密度的生物质转换为高品位的生物油和其他能源产品以制取燃料或化工产品。热裂解液化是指生物质处于无氧或少量有限供氧的环境中, 在中等反应温度(475—625℃)、高温速率(10^3 — 10^5 ℃/s)和极短气相停

收稿日期: 2011-01-14; 修回日期: 2011-05-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(30972309); 北京市哲学社会科学规划项目(09AeJG308, 10BeJG345)

作者简介: 任学勇, 博士研究生, 研究方向为林木生物质能源与化学利用, 电子信箱: rxueyong@bjfu.edu.cn; 常建民(通信作者), 教授, 研究方向为林木生物质能源科学与技术, 电子信箱: cjianmin@bjfu.edu.cn

留时间(小于 2s)的条件下,将其加热降解,然后使中间液态产物分子在进一步断裂生成小分子气体之前被快速冷凝,从而得到高产量生物油、炭和清洁燃气(不可冷凝气体)的过程^[3-4]。

生物油作为清洁化工原料,用于制备酚醛树脂胶,属于高附加值生产,副产物热解炭既可以收集起来作为活性炭、石墨电极的生产原料,又可以作为肥料直接用于林地堆肥。整个生产过程的“三废”排放符合国家有关要求,节能环保,符合绿色化学的理念,对生态环境友好。替代苯酚等石化原料制备胶黏剂是热裂解液化产物高附加值利用的重要方式,可为人造板生产提供低成本绿色胶黏剂,是林木生物质利用的重要途径,对提高热解技术的经济性、缓解石油资源紧缺、保护环境,具有很大的实用价值^[5-6]。

本文介绍了林木生物质热裂解液化制取生物油及生物油制备胶黏剂技术的概况,对林木生物质热裂解液化设备规模的选择、生物油成本的估算和生物油替代苯酚制备酚醛树脂胶黏剂的经济效益等内容作了探讨和分析研究,为国内外关注该领域发展的同仁提供参考。

1 林木生物质热裂解液化制取生物油技术

北京林业大学木质材料科学与工程研究所自 2004 年开始从事喷动流化床热裂解液化设备及技术开发方面的研究工作。研发和设计了三代(分别为 5、25、35kg/h 处理量)喷动流化床热裂解液化设备,正在研发 1kg/h 的定向热裂解液化在线分析设备,研究了农林生物质喷动流化床热裂解液化的工艺并加以优化,与相关企业合作在江苏省邳州市建成了年处理 1000t 生物质热裂解液化产业化中试基地。林木生物质热裂解液化的工艺流程主要包括干燥、粉碎、热裂解、气固分离、冷凝等步骤,整个流程没有“三废”产生,副产品热解炭和热解气可回收利用,节能环保。具体流程如图 1 所示。



图 1 生物质热裂解液化工艺流程

Fig. 1 Process of biomass pyrolysis liquefaction

(1) 干燥。在热裂解反应之前对生物质必须进行干燥处理,通常将其含水率降低到 5%—10%左右。

(2) 粉碎。适宜的粒径是生物质颗粒快速升温的前提,有利于快速热解液化过程中的传热传质和生物油的生成,一般将粒径控制在 1mm 以下。

(3) 热裂解。热裂解在反应器内进行,反应条件是高的加热速率、极短的气体停留时间以及精准的中温控制。

(4) 气-固分离。气-固分离的目的是除去热解气中携带的固体炭,以得到纯净的生物油和炭粉,使二者分别得到高效利用。

(5) 冷凝。冷凝是将热解气中可冷凝的部分由气体变为

液体得到生物油,为了最大限度地获得生物油,冷凝过程需要骤冷。

(6) 生物油。冷凝得到的产物就是生物油,其产率和组成与快速热解液化工艺和反应条件有关,含水率一般约为 25%—35%,主要包括羧酸类、醚类、酚类、醇类、醛类、烷烃类等有机化合物^[7],酚类物质相对质量分数最高可达 15%。它不仅可以直接燃烧供热,而且可进一步加工、改性成为动力燃油用于发动机等,还可以加工生产高附加值的化工原料或产品。

2 生物油利用方式

目前,生物油的利用大体分为作为燃料和化工原料使用两种方式。前者包括动力燃料和供热燃料,生物油作为燃料使用的主要流通方式是作为重油销售;后者既有直接作为原料制取化工产品,也有经过精制提炼得到化学品后加以利用的,制备生物油-酚醛树脂胶黏剂是将生物油作为化工原料直接利用的一种典型方式。上述不同的利用方式直接决定了生物油的价值和市场价格。

中国目前的重油价格大约是 5000 元/t,重油和生物油的热值如按 $4 \times 10^{10} \text{J/t}$ 和 $1.6 \times 10^{10} \text{J/t}$ 计算的话,则生物油的当量价格约为 2000 元/t。生物油的实际生产成本已经达到 1200 元/t 左右,再加上销售和运输费用,生物油作为燃油经营的赢利空间不显著。

近年来,关于生物油的成分分析表明^[8-9],其含有的酚类物质具有较高的反应活性,是制备酚醛树脂胶黏剂的良好原料。据此,国内外^[8-9]开始将生物油作为化工原料替代苯酚来制备酚醛树脂胶黏剂,主要是将生物油精制或提纯后进行后续利用,也有研究者直接利用原油制备胶黏剂,都取得了一定的理论和实践成果。将生物油原油直接替代苯酚制备酚醛树脂胶黏剂时,生物油价格实际已经达到了苯酚的市场价值,目前苯酚均价为 14000 元/t,可见其经济效益显著。

3 林木生物油制备环保胶黏剂技术进展

北京林业大学木质材料科学与工程研究所喷动流化床热裂解液化技术生产出的林木生物质快速生物油(全油)为原料,在金属化合物构成复合催化剂的作用下,以生物油分多次投料的方式实现生物油的全油利用,部分替代苯酚,制备出了高性能的酚醛树脂胶黏剂,已经掌握了苯酚替代率 30%,40%,50%和 55%的生物油-酚醛树脂胶黏剂制备技术^[10-14]。用该胶黏剂所制备的刨花板为 E1 级合格品,可在室外或室内潮湿环境下使用,通过了国家人造板与木竹制品质量监督检验中心的检测认证。认证结果表明,40%替代率的生物油酚醛树脂游离苯酚含量 $<0.3\%$ (国标为 6%),游离甲醛含量 $<0.1\%$ (国标为 0.3%),贮存期达到 30d 以上;40%替代率的生物油酚醛树脂所制备胶合板的胶合强度达到 1.45MPa(国标为 $\geq 0.70 \text{MPa}$),甲醛释放量为 0.1mg/L(国标为 $\leq 0.5 \text{mg/L}$);40%替代率的生物油酚醛树脂所制备刨花板的静曲强度达到 34.4MPa(国标为 $\geq 18.0 \text{MPa}$),内结合强度达到 0.79MPa(国标

为 $\geq 0.45\text{MPa}$), 甲醛释放量为 $0.2\text{mg}/100\text{g}$ (国标为 $\leq 9\text{mg}/100\text{g}$)。北京林业大学与北京某化工有限责任公司合作, 完成了年产生物油-酚醛树脂工业化实验, 进行了示范性生产, 在北京、河北、广西等地进行了推广, 技术及产品的经济性、稳定性等获得了用户的初步认可, 产品性能指标与传统酚醛树脂相近。近两年来, 北京林业大学木质材料科学与工程研究所生物油-淀粉胶黏剂的制备工艺技术研究并取得了初步进展。利用木材热裂解液化方法生产生物油属于天然的高分子, 并具有较好的活性, 能够与经羟基氧化后淀粉上的醛基等发生反应, 因此能够利用生物油与淀粉为原料合成高性能、低成本、可再生的天然环境友好型胶黏剂。此外, 生物油中含有的木醋液类酸性物质可赋予生物油-淀粉胶黏剂一定的防腐性和耐候性。

4 林木生物质热裂解液化设备组成及投资估算

林木生物质热裂解液化工厂的工艺设备(以流化床式快速热解技术为例)通常包括粉碎机、筛分机、干燥窑、热裂解液化反应设备、储油罐、储气柜等。其中, 粉碎机、筛分机及干燥窑为预处理设备; 热裂解液化反应设备为主体设备, 主要包括进料装置、加热装置、主反应器、气固分离装置、冷凝装置、气路循环装置、测控装置等; 储油罐和储气柜为产物收集储存设备。

按照年林木生物质处理量为 4000t , 一年连续生产 300d , 则热裂解液化设备的规模为每小时 550kg 处理量, 投资约为 250 万元人民币, 具体投资及折旧概算见表1。

表1 林木生物质热裂解液化工厂投资及折旧概算
Table 1 Investment and depreciation estimates for the forest biomass pyrolysis liquefaction plant

投资构成	费用 /万元	寿命/h	折旧费 /(元 $\cdot\text{h}^{-1}$)
粉碎机	5	50000	1
筛分机	5	50000	1
干燥窑	10	100000	1
热裂解液化反应主体设备 (设计及制造)	100	50000	20
检测与控制部分(硬件与软件)	30	—	—
设备安装与调试	10	—	—
储油罐	20	100000	2
储气柜	20	100000	2
土建	30	100000	3
其他不可预见性费用	20	100000	2
总计	250	—	32

5 生物油成本估算

生物油的成本主要包括原料成本、设备折旧费、设备运行维护费、工人工资、电费、燃料费等费用。以在河北某地建

厂为例, 按生物油产率 60% 计算生物油成本, 估算见表2。

表2 生物油成本估算
Table 2 Cost estimation for bio-oil

成本构成	成本额
原料	$400\text{元}/\text{t} \times 1.67\text{t} = 668\text{元}$
设备折旧	$32\text{元}/\text{h} \times 3\text{h} = 96\text{元}$
运行维护	折旧费用的 $5\% = 4.8\text{元}$
工人工资	$6 \times 10\text{元}/\text{h} \times 3\text{h} = 180\text{元}$
电费	$0.5\text{元}/\text{kW} \cdot \text{h} \times 20\text{kW} \cdot \text{h} \times 3\text{h} = 30\text{元}$
燃料费	$1.67 \times 10^6 \times 2\text{kJ} \div 8400\text{kJ}/\text{m}^3 \times 2\text{元}/\text{m}^3 = 795.2\text{元}$
其他	上述总量的 $10\% = 177.4\text{元}$
总计	1951.4元

注: 生产 1t 生物油需要 1.67t 木材剩余物, 则生物油单位生产时间为 $1670/550 \approx 3\text{h}$ 。

Notes: It needs 1.67 ton lumber residua to produce one ton bio-oil, therefore the unit productive time for bio-oil is nearly $1670/550 \approx 3\text{h}$.

从表2中可以看出, 计算所得生物油成本为 1951.4元 。

必须加以说明的是, 上述计算并未考虑热裂解液化反应副产品的利用问题, 只是生物油的理论成本。然而, 在生产出 1t 生物油的同时, 将生产出约 0.3t 的清洁燃气(不凝结气体)和约 0.37t 的炭粉^[5]。不凝结气体含有许多可燃组分, 是清洁燃气, 可以替代至少一半以上的天然气(理论上这部分气体的热值可满足热裂解液化反应的全部热量需求); 炭粉也是制备活动炭的良好原料。如果将这两种副产物的充分利用考虑和计算在内的话, 生物油的成本将降低 $600\text{—}800\text{元}$, 则生物油的实际生产成本只有 $1150\text{—}1250\text{元}$ 。

6 生物油替代苯酚制备酚醛树脂胶黏剂的经济效益分析

不同生物油替代率的生物油-酚醛树脂胶黏剂成本分析见表3。

表3 生物油替代苯酚制备酚醛树脂胶黏剂成本分析
Table 3 Cost estimation for phenolic resin adhesive with bio-oil Instead of phenol

2010年工业 苯酚均价 /(元 $\cdot\text{t}^{-1}$)	生物油 /(元 $\cdot\text{t}^{-1}$)	苯酚 替代率/%	苯酚/酚醛 树脂胶/%	胶黏剂成本 降低幅度 /(元 $\cdot\text{t}^{-1}$)
14000	1200	30	27	1036.8
14000	1200	40	27	1382.4
14000	1200	50	27	1728.0
14000	1200	55	27	1900.8

从表3中可以发现, 生物油对苯酚的替代率为 30% 时, 生物油-酚醛树脂胶黏剂比普通酚醛树脂胶黏剂的成本降低 $1036.8\text{元}/\text{t}$; 当替代率为 55% 时, 降低最高可达 $1900.8\text{元}/\text{t}$ 。

河北地区年产处理 4000t 林木生物质的企业, 其生物油年产量为 2400t, 生物油对苯酚的替代率按照 40% 计算, 则该项目中因生物油利用方式的年新增经济效益可达 331.78 万元, 再加上酚醛树脂胶黏剂生产过程中的原有经济效益, 项目经济效益十分可观。

7 结论

(1) 年林木生物质处理量为 4000t 的流化床式热裂解液化项目投资约为 250 万元, 包括粉碎机、筛分机、干燥窑、快速热解液化反应设备、储油罐、储气柜等。

(2) 河北地区的生物油理论成本约为 1951.4 元/t, 考虑不可冷凝气体和炭粉充分利用内的生物油实际生产成本约为 1150—1250 元/t。

(3) 目前, 生物油作为化工原料使用的经济性高于作为燃料使用的方式, 河北地区年处理 4000t 林木生物质的企业, 若将生物油全部用于制备酚醛树脂胶黏剂, 年直接经济效益可达 330 余万元, 项目经济效益可观。

参考文献 (References)

- [1] Bridgwater A V, Peacocke G V C. Fast pyrolysis processes for biomass[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000, 4(1): 1-73.
- [2] 朱锡锋, 陆强. 生物质快速热解制备生物油 [J]. 科技导报, 2007, 25(21): 69-75.
Zhu Xifeng, Lu Qiang. *Science & Technology Review*, 2007, 25(21): 69-75.
- [3] Mohan D, Pittman Jr C U, Steele P H. Pyrolysis of wood biomass for bio-oil: A critical review[J]. *Energy and Fuels*, 2006, 20(3): 848-889.
- [4] 任学勇, 王鹏起, 常建民, 等. 林木剩余物快速热裂解液化技术探析及展望[J]. 林业机械与木工设备, 2008, 36(9): 3-16.
Ren Xueyong, Wang Pengqi, Chang Jianmin, et al. *Forestry Machinery & Woodworking Equipment*, 2008, 36(9): 3-16.
- [5] 王凤, 王君, 陈明功, 等. 生物油的特性及其应用研究进展 [J]. 生物质化学工程, 2008, 42(1): 34-40.
Wang Feng, Wang Jun, Chen Mingong, et al. *Biomass Chemical Engineering*, 2008, 42(1): 34-40.

- [6] 马路, 常建民, 郑凯. 落叶松树皮快速热解油的成分分析研究[J]. 中国人造板, 2008, 15(4): 8-11.
Ma Lu, Chang Jianmin, Zheng Kai. *China Wood-based Panels*, 2008, 15(4): 8-11.
- [7] 王鹏起, 常建民, 王雨, 等. 落叶松木材生物油组分分析和表征 [J]. 农业工程学报, 2010, 26(14): 269-273.
Wang Pengqi, Chang Jianmin, Wang Yu, et al. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2010, 26(14): 269-273.
- [8] Effendi A, Gerhauser H, Bridgwater A V. Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12(8): 2092-2116.
- [9] 马路, 赵勇, 闫振, 等. 落叶松树皮热解油酚醛树脂胶黏剂的制备与性能表征[J]. 林产工业, 2007, 34(1): 35-37.
Ma Lu, Zhao Yong, Yan Zhen, et al. *China Forest Products Industry*, 2007, 34(1): 35-37.
- [10] 闫振, 柴宇博, 马路, 等. 落叶松树皮热解油-酚醛树脂胶黏剂制造胶合板的初步研究[J]. 中国人造板, 2007, 14(6): 10-12.
Yan Zhen, Cai Yubo, Ma Lu, et al. *China Wood-based Panels*, 2007, 14(6): 10-12.
- [11] 郑凯, 常建民. 落叶松树皮热解油-酚醛树脂胶的固化特性研究[J]. 中国人造板, 2007, 14(9): 5-8.
Zheng Kai, Chang Jianmin. *China Wood-based Panels*, 2007, 14(9): 5-8.
- [12] 常建民, 郑凯, 任学勇, 等. 落叶松树皮生物油改性酚醛树脂胶黏剂固化动力学研究[J]. 中国胶粘剂, 2009, 18(4): 1-4.
Chang Jianmin, Zheng Kai, Ren Xueyong, et al. *China Adhesives*, 2009, 18(4): 1-4.
- [13] 李晓娟, 常建民, 范东斌, 等. 落叶松生物油-酚醛树脂胶黏剂的研制及性能研究[J]. 粘接, 2009, 30(11): 61-63.
Li Xiaojuan, Chang Jianmin, Fan Dongbin, et al. *Adhesion in China*, 2009, 30(11): 61-63.
- [14] 常建民, 李晓娟, 许守强, 等. 落叶松生物油/酚醛树脂胶黏剂制备刨花板的工艺研究[J]. 中国胶粘剂, 2010, 19(4): 1-4.
Chang Jianmin, Li Xiaojuan, Xu Shouqiang, et al. *China Adhesives*, 2010, 19(4): 1-4.
- [15] 王鹏起, 常建民, 张忠涛. 新型喷动循环流化床落叶松木材快速热解实验研究[J]. 林产工业, 2009, 36(5): 41-44.
Wang Pengqi, Chang Jianmin, Zhang Zhongtao. *China Forest Products Industry*, 2009, 36(5): 41-44.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·

“2011 年第四届全国用好自动络筒机扩大无结纱生产技术交流研讨会”征文

中国纺织工程学会将于 2011 年 8 月 1 月在北京召开“2011 年第四届全国用好自动络筒机扩大无结纱生产技术交流研讨会”。

征文范围: 自动络筒机技术进步的探讨; 紧密纺纱线(集聚纺纱线)及新型纤维纱线在自动络筒机生产上的工艺配置; 自动络筒机有关工艺参数优化与成纱质量关系的探讨; 自动络筒机的科学使用与日常维护管理的经验; 普通络筒机技术改造方向。

征文截止日期: 2011 年 7 月 20 日。

通信地址: 北京市朝阳区延静里中街 3 号主楼六层中国纺织工程学会; 联系电话: 010-65017776; 传真: 010-65016538; 电子信箱: zcm3030@163.com。

