

典型生物质能源的转化途径分析对比

张健^{1,2}, 胡柠檬², 孙向前³, 陈佳静², 何亮^{1,2}, 关清卿^{1,2}, 陈冬¹, 杨世波¹

(1. 昆明理工大学化学工程学院, 云南昆明650500; 2. 昆明理工大学环境工程学院, 云南昆明650500; 3. 云南师范大学能源与环境科学学院, 云南昆明650500)

摘要: 随着社会经济的不断发展, 能源消耗也逐渐增大, 寻找、开发可替代的清洁能源成为当前研究的热点。在众多的清洁能源中, 生物质能是一种广泛存在于禾草类、木材、藻类、动物油、废弃油脂和其他微生物油脂等有机生命体中的可再生能源。然而, 由于这些生命体中所携带生物质能的主要物质组成各异, 在采用物理、化学以及生物的方法进行生物质能源的提取时, 往往会因为所研究或处理的生物质资源的不同而造成生物质能的转化效果差异性大。因此, 厘清在生物质能提取过程中各转化条件下(温度、压力、时间、催化剂、介质体系等)各类生物质有机大分子(纤维素、半纤维素、木素、油脂等)的转化效率, 对我们选择合理的转化路径是至关重要的。基于此, 本文首先综述了生物质原料的主要化学组成, 然后针对这些典型生物质化学成分进行相应生物质能转化路线的介绍和功效分析, 最后, 对于其中颇具应用前景的超临界流体下的生物质能转化技术进行重点研究, 以期对超临界流体中各类生物质资源的高效能源化转化过程的工业化应用提供智力支持。

近年来, 化石燃料的过度开发以及在其使用过程中带来的一系列环境污染问题, 促使科研工作者致力于寻找、开发新的可再生能源以代替传统的化石能源[1]。目前, 可再生能源主要包括风能、水能、太阳能以及生物质能等[2]。其中, 生物质能作为全球仅次于煤炭、石油和天然气(均是化石能源)的具有物质性生产能力的唯一可完全替代石油制备相应石化衍生品的能源, 因其可实现物质循环, 促进农、林和畜牧业发展且有利于生态环保等优点, 目前已成为各国能源、化工、环境以及材料等科研领域的研究热点[3]。根据国际能源机构(International Energy Agency, 简称IEA)对生物质(Biomass)的定义, 其主要是指直接或者间接通过光合作用而形成的各类有机生命体(包括所有的动植物和微生物)[4]。生物质能指的是生物质体内贮藏的化学能, 采用一定的物理、化学或生物的手段将其提炼并转化为人们所能直接利用的气、液或固态燃料[5]。据统计, 我国每年产生的农业废弃物-秸秆的年产量约为7亿t, 其中三成用于还田、二至三成直接用于农村生活燃料、一成左右用于制备饲料和纸张, 剩余的均处于浪费状态; 我国肉类加工场年产废弃物共1.5亿t; 林产加工行业年产林木废弃物0.5亿t[6]。经核算, 包括人畜粪便在内, 上述生物质废弃物所包含的生物质能总量约为7亿t标准煤[7]。由此可见, 高效地提取、利用这些生物质体内贮藏的生物质能, 对于缓解当前我国的化石能源短缺是十分有利的。

为了有效地将贮藏在动植物、微生物体内的生物质能采用合适的方法提炼出来, 首先需要了解各类生物质的组成、结构和性质, 然后根据生物质的主要化学组成和性质来选择合适的转化路径。

因此, 本文首先总结了当前主要的生物质原料的组成、性质; 然后针对具体的转化方式进行了简要概括; 最后, 针对具有广泛应用前景的超临界水热/醇热体系下的生物质能的转化技术进行了详细介绍, 以期对多种生物质的超临界体系下的能源化转化提供智力支持。

1 生物质的物化性质

目前来说, 生物质能主要可从农业废弃物、林业废弃物、水生植物、生活垃圾及人畜粪便等各类物资中提取。这些生物质资源的主要组成包括纤维素、半纤维素、木素以及油脂等等天然有机物[8]。其中, 纤维素、半纤维素以及木素是构成植物纤维细胞壁的主要成分; 油脂则来源于动物、植物以及部分藻类生物体[9]。

纤维素(Cellulose)是自然界中储量最大的一种天然多糖(约占植物体的50%), 是木材(如马尾松、杨木、桉木等)和非木材(稻草、甘蔗渣、竹子等)以及半木材(棉杆)等高等植物细胞壁的主要成分[10], 是由D-葡萄糖通过 β -1,4-糖苷键连接而成的大分子多糖[11]。与纤维素不同, 半纤维素由包括葡萄糖单元在内的多种糖单元缩聚而成, 聚合度普遍较小, 且含有大量的支链, 主要是作为细胞壁的粘合剂[12]。纤维素和半纤维素大分子间和分子内部均存在着大量的氢键, 在提取该类生物质能时需要首先破坏其氢键, 因此往往需要消耗大量的能量投入[13]。与纤维素相比, 半纤维素分子量较小、支链较多, 因此其能源化转化壁垒相对较小。

木素作为植物界中第二大类天然高分子, 主要作为植物体细胞壁的填充、粘结和防腐剂[14]。据不完全统计, 全球木素的年产量约为500亿t[15], 因此将其充分地开发利用对于全球的能源危机和环境问题的解决和改善具有重大意义。虽然不同种类植物中的木素含量有一定差别[16], 但是对于所有植物体来说, 组成其木素的基本结构单元均为以下三种苯基丙烷有机骨架, 即愈疮木基丙烷(G型)、紫丁香基丙烷(S型)和对羟苯基丙烷(H型)。木素大分子的结

构十分复杂，且官能团（如苯基、酚羟基、甲氧基、烷基基、醚键、碳碳键等等）繁多，这也是其可以作为化石能源的替代物用于多种化石衍生产品制备原料的直接原因[17]。此外，其结构的复杂性也造成了以其为原料制备生物质能时，所得产物的复杂性以及转化过程的困难性。

此外，植物油（占油脂总量的70%）、动物油、废弃油脂或微生物油脂也属于生物质[18]，是制备生物柴油的主要原材料。不管何种来源，自然界中的油脂均是由一分子甘油与三分子高级脂肪酸经脱水形成的甘油三酯类化合物[19]。直接将油脂作为燃料用于内燃机时，其黏度大、挥发性低、流动性差等缺点会导致内燃机缸体以及喷油嘴积碳，严重损害内燃机工作和使用寿命[20]。为了克服这一缺点，早在1983年，美国科学家Craham Quick就将油脂与甲醇进行酯交换得到了脂肪酸甲酯，并成功代替石化柴油进行了柴油机的驱动实验（柴油机可正常工作1000h）[21]。与石化燃料相比，由天然油脂制备的生物柴油不仅具有和石化柴油相似的燃烧特性，而且其硫元素和芳烃类物质更是远低于石化柴油，因此燃烧时排放的废气的毒性将大大降低[22]。

2 生物质能的转化途径

由于生物质原料种类繁多，结构复杂，在提取其贮藏的生物质能时，往往需要采用一定程度上的化学、物理或生物的方法首先将生物质资源降解、转化后才能得到可被利用的生物质能[23]。目前来说，生物质能的主要转化工艺可分为甲烷化转化（纯生物法）、制备燃料乙醇（生化联合处理法）、热化学处理转化制备热能、合成气、液化油等和生物柴油制备等四大类方法[24]。具体如下：

2.1 甲烷化转化

甲烷化转化法制备生物质能主要是指在厌氧条件下，使用相应的微生物对生物质原料进行处理，使其中的有机物在无氧条件下进行分解并产生甲烷气的方法[25]。厌氧发酵产甲烷的现象最早在污水处理厂和垃圾填埋场中被人们所发现。厌氧发酵产气过程可被分为四个阶段，具体为：目标有机质首先被水解为单糖、氨基酸以及短链脂肪酸；然后经酸化转化为乙醇、丙酸、乙酸、乳酸等过程中间体以及代谢产物——二氧化碳；在后续乙酸化阶段，其被进一步转化为乙酸和氢气、二氧化碳；最后，在嗜氢产甲烷菌和嗜乙酸产甲烷菌的作用下，将氢气/二氧化碳（<30%）和乙酸（~70%）分别转化为甲烷[26]。厌氧法发酵过程能耗较低、资金投入少。然而，整个过程中，发酵时间长、且处理时微生物代谢消耗的能量大，导致生物质被大量转化为代谢所需能量而被消耗，进而造成生物质能的转化效率大大降低，限制了该工艺过程的工业化应用。

2.2 制备燃料乙醇

燃料乙醇是指以生物质为原料通过化学预处理联合生物发酵的方式将生物质蕴藏的化学能转化成作为燃料用的乙醇（又叫生物质乙醇）。其可经变性后以一定比例添加到汽油中制备可驱动汽车内燃机工作的乙醇汽油[27]。按照目标生物质种类的不同，燃料乙醇制备技术可分为以淀粉为主的多糖生物质（如陈化粮）作为原料的第一代燃料乙醇制备技术，以及以木质纤维素（纤维素含量高，难以发酵降解）为主的第二代燃料乙醇制备技术[28]。目前，采用陈化粮等生物质制备燃料乙醇的发酵技术已经很完善，也已进入市场化运行阶段。但是，陈化粮发酵制备乙醇仅仅是为了解决国家储备粮食浪费，实现其资源化利用的问题；为保证制备大量的燃料乙醇，且实现不与人、畜争粮，不与民争地的局面，今后我国将针对以木质纤维素为原料的第二代燃料乙醇制备技术进行研发和产业化推广[29]。

2.3 热处理转化

热处理技术替代时可以克服生物质在发酵过程中存在的转化时间长、转化效率低的缺点[30]。如图1所示，根据空气的参与量，热处理主要可分为三大转化途径，即过量（充足）空气下的燃烧过程、部分空气参与下的气化过程以及无空气参与转化的热裂解（干法）与水热液化（湿法）过程[31]。具体如下：

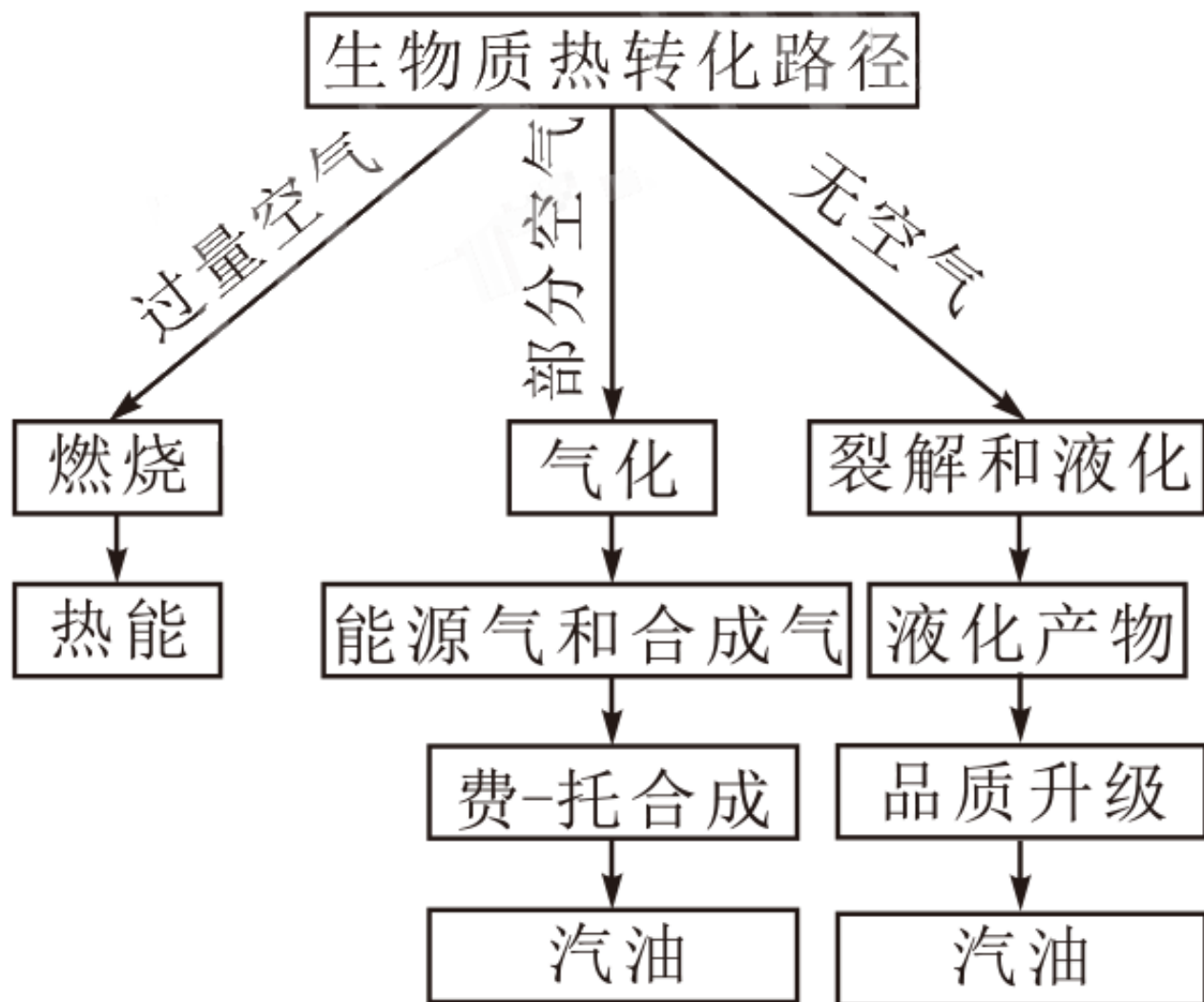


图1 生物质热化学转化途径

2.3.1 燃烧

富氧状态下的生物质燃烧产热能的过程在人类发现火种以来已经有上千年的利用历史，是指将生物质原料风干后直接在空气中进行燃烧使生物质所含的化学能转化为热能的过程[32]。然而，生物质的氧含量较高（热值较低）且密度较小，在现代工业中，不可能进行长距离运输以作为燃料使用。为解决生物质燃料密度低的缺点，已有许多科研人员和企业主进行了生物质成型燃料的研究和产业化推广[33]。生物质成型燃料主要指的是以农林废弃物为主原料，经物理粉碎、挤压、烘干、冷却等工艺制成的高密度压缩成型燃料。该燃料具有热值高、燃烧充分、便于运输等优点，目前正处于推广阶段。

2.3.2 热裂解

热裂解主要是指在缺氧或低氧环境下对干燥的生物质进行加热处理使其中的有机大分子物质（如木素、纤维素、半纤维素等）转化成低碳链的小分子化合物，如挥发酚类、醇类生物油或者合成气以及生物质焦炭等的过程[34]。热裂解法制备出的生物油的密度高且易于储存和运输，可作为石化燃料的替代品[35]。热处理过程虽然可以克服发酵产生生物质能效率低下的缺点，但是在热裂解之前，往往需要将新鲜的自然状态下的生物质（含水量很高）进行预先脱水干燥处理[36]。因此，在预干燥阶段会投入大量的能源，从而提高了生物质能的转化成本，限制了工业化应用范围。

2.3.3 液化

液化指的是在一定的温度和压力下(如亚/超临界环境)、在无氧环境中(气氛为氢气、氮气等)将复杂的生物质大分子与溶剂(水、甲醇、乙醇、乙二醇等等)混合后在催化剂协同作用下制备出相应的液化油类产品的过程[37]。与此同时,液化过程中还伴随着少部分气体(如二氧化碳、一氧化碳等)以及固体剩余物(液化半料、生物炭等)等副产物的生成[38]。与热裂解类似,生物质在液化过程中首先被降解为有机小分子物质(果糖、葡萄糖、木糖以及相应寡糖、有机酚类小分子碎片等等),整个过程包括水解、解聚、脱水、加氢、脱氧、去芳构化等等化学反应。液化后,以纤维素、半纤维素以及木素为代表的生物质原料被转化为乙醇醛、羟甲基糠醛、乙酰丙酸、 γ -戊内酯、杂酚油等等[39,40]。

生物质在亚/超临界体系下的催化液化过程中,溶剂常常扮演着重要的角色[41]。一般情况下,溶剂不仅仅起到反应载体的作用,而且也可作为反应物参与液化[42]。其中,在亚/超临界水体系中液化时,由于天然生物质含水量特别高,以水为溶剂时,既不需要外加水源而且也不需要湿原料进行干燥处理,进而大大降低了能耗,从而有利于该生物质能转化技术的工业化推广[43]。对于以甲醇、乙醇等醇类溶剂为主的液化转化工艺,由于溶剂的临界温度和压力比水的更低,因此能保证在较温和的条件下将生物质原料进行降解,能耗相对较低。此时,所得液化油中的有机组分的分子量相对较大,且包括溶剂在内的液体混合物可不经分离而直接作为液体燃料或与石化汽油混合使用,进而避免了后期分离和使用成本的增加。

2.3.4 气化

气化转化主要是指在较高温度下直接将生物质催化转

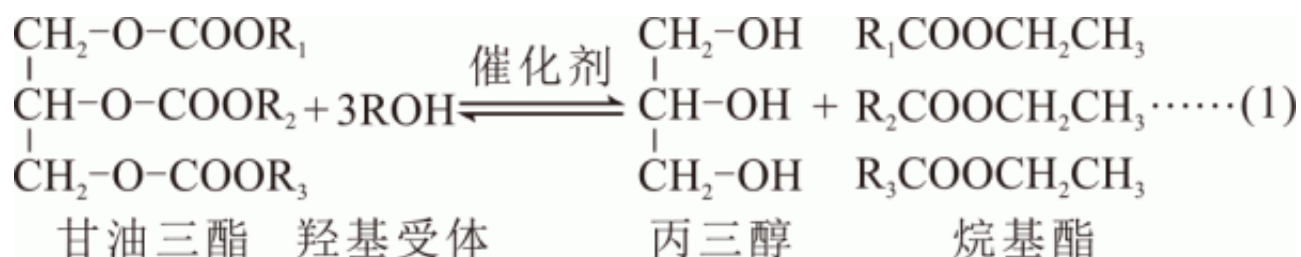
化成 H_2 、 CH_4 、 CO 等可燃气体以及 CO_2

的过程[44]。生物质的气化转化过程主要可分为三个阶段,即:脱水干燥(去除游离水和内结合水)、热降解(转化为挥发性有机小分子)以及气化(转化为 H_2 、 CO 、 CH_4

和小分子烃类等气体)[45]。与热裂解和液化类似,气化技术也是将低质量和能量密度的生物质转化为能量密度大的便于运输的气体燃料的生物质能转化方法[40]。然而,焦油含量高(积碳、阻塞管网、使催化剂失活,污染环境且生物质利用率较低)、产气热值低、经济效益较低且存在二次污染等瓶颈问题制约着生物质气化技术发展[46]。为了提高生物质气化效益,有关人员现已开发出紧凑型UNIQUE气化、多级气化以及与热电联产的生物质气化工艺[47]。与此同时,科研人员还在对新型气化技术(如等离子气化、超临界水气化等)进行深入且卓有成效的研究,以期能开发出更为清洁、高效的生物质气化转化产能技术体系[41,48]。

2.4 生物柴油制备

对于常规的油脂,一般采用酯交换法制备生物柴油。在酯交换过程中,油脂主要与低碳醇发生醇取代,产物为甘油和烷基酯(生物柴油)[49],反应式如下:



由于在酸性和碱性条件下均能够进行酯化或酯交换反应,且在碱性环境下甘油三酯易发生皂化反应[50],因此工作人员通常更倾向于在酸性环境中制备生物柴油[51]。传统的酸催化剂为浓磷酸、硫酸等,这些酸性液体的加入会增加设备腐蚀程度以及环境处理成本。因此固体酸及固体碱等非均相催化剂在酯交换反应中的应用基础研究开始受到重视[52-54]。此外,为了解决传统酯交换反应过程耗时长、成本高且产物难分离的缺点,超临界反应技术也被应用到生物柴油的高效制备过程中;利用超临界环境下油脂和纯溶剂为混合均一相的特点,可以使酯交换反应的时间大大缩短[55]。然而,由于存在对反应设备的耐压要求高、且转化过程能耗大等问题,超临界法至今仍然处于不断的研究状态。

综上所述,相比于厌氧发酵产甲烷、燃料乙醇制备以及热裂解过程来说,在亚/超临界体系下进行生物质的液化、气化以及酯交换反应是一种更为清洁或者更高效的生物质能转化过程。然而,由于在亚/超临界流体中进行生物质的各类能源化转化过程中仍然存在着能耗高、对设备耐压要求高等制约性因素,因此有必要针对该问题进行深入研究,以实现在超临界体系下生物质能转化技术和经济效益上的突破。由于生物质种类、结构不一、转化路线繁多,对于各生物质适合用何种转化路径,转化过程参数以及催化剂种类对生物质能的转化效率的影响仍处于探索、研究阶段。因此,下面将针对在亚超临界体系下生物质及其模型物的催化液化进行详细阐述,以对当前亚/超临界体系的生物质转化过程进行深入地解析。

3亚/超临界体系下生物质的催化转化

3.1亚/超临界体系的特性

当物质所处环境的温度以及压力同时达到其临界温度和临界压力时的状态即为超临界状态；当物质的温度高于沸点但低于临界温度且压力低于临界压力时的状态即为亚临界状态[56]。在亚/超临界体系下，可以通过控制不同溶剂（如水、乙醇、二氧化碳等）的临界压力和温度以改变其溶解性能、黏度、介电常数、扩散系数等物化性质，从而加快内含反应物的传质及化学反应速率，进而可大大提高反应效率[57]。常见的超临界流体的临界点如表1所示。

表1 常见超临界流体的临界参数^[58]

液体	临界温度 (T_c) /℃	临界压力 (P_c) /MPa
水	374.2	22.05
乙醇	243.7	6.2
甲醇	239.4	8.1
CO ₂	31.06	7.38

以超临界水体系为例进行详细说明如下：与常温和常压下水相比，超临界水可以同时具有气相和液相的物化性质；此时，水的氢键数量减少，黏度下降，由常温常压下的 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 下降到 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ （500、25MPa下），水与内含反应物的氢键作用被削弱，进而使得化学反应过程极其均匀[59]。

在超临界状态下，水的黏度虽然与气体的黏度接近；但是它的密度却远大于气体密度（如在温度和压力分别为374和25MPa下，水的密度可达 $323 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ）。超临界水的密度高、黏度低的特性使得化学反应过程中的热量传递以及物质传递速度加快，进而促进了化学反应的快速进行[60]。此外，温度和压力不同时，水的离子积常数也会发生相应改变。

与常温常压水比较，超临界水中的 H^+ 和 OH^- 离子浓度大大增加，进而有利于亚/超临界水中的反应更倾向于离子催化反应；继续增加反应温度，水离子积常数也呈下降的趋势，此时化学反应过程主要以自由基反应为主[41]。因此，可以通过改变化学反应过程中的温度和压力以调控水的离子积常数和密度，选择合适的化学反应路径。由于亚/超临界水对有机物的优良溶解性以及其良好的热传导性、流动性，近年来已被广泛用于生物质的高效气化、液化以及酯交换反应过程中。下面针对在超临界体系中生物质的气化、液化以及酯化等能源化转化方式进行详细阐述。

3.2亚/超临界气化

在超临界水状态下的催化气化过程中，农林生物质所包含的纤维素和半纤维素首先被快速分解成低碳链的糖类物质[61]，并继续气化成燃料气体；相比上述两种聚糖，木素首先转化为酚类有机物，并在更高的温度和压力下才会裂解成 H_2 、 CH_4 、 CO_2 、 CO 等合成气[62]。整体来说，生物质在超临界气化过程中主要包括水蒸汽重整、甲烷化以及水气变换反应[63]。其中，水蒸汽重整反应指的是生物质转化成低碳链的小分子物质后与水发生化学作用生成 CO 、 CO_2 和 H_2 等合成气的过程；甲烷化反应主要是指生物质在气化过程中产生的 CO 与 CO_2 与同时生成的 H_2 发生反应继续转化为甲烷和水的过程；而生成的 CO 和与反应溶剂 H_2O 发生化学反应生成 CO_2 和 H_2 的过程则被称为水气变换反应[64]。

生物质亚/超临界气化时体系的反应温度十分重要[65]。从能量角度上考虑，将复杂的生物质大分子解构成小分子物质需要消耗大量能量，增加反应体系温度可以为分解过程提供大量反应所需热能。生物质在超临界水中的催化气化过程可分

为温度在3

50~500 的低温气化

和温度在500~800 的高温气化。在低温

催化气化时,生成的主要气体是 CH_4

,说明在低

温亚/超临界体系下有

利于生物质的甲烷化反应[66];在高温催化

气化时,生成的主要气体是 H_2

,说明在高温超临界条件下有利于生物质发生蒸汽重整和水汽变换反应[42]。在亚/超临界水热气化过程中,反应压力对过程及产物的影响较为复杂[67],这是因为即使体系温度保持不变,当体系压力增大时,临界水的水密度和介电常数等物化参数会随之增加[61];物料浓度也是影响超临界水体系下生物质催化气化效率的一个重要的过程参数;物料浓度越高,生物质的降解反应越难进行,气化效率将逐渐降低[68]。而且,过高的进料浓度甚至会造成亚/超临界反应系统的主要管网的堵塞,造成安全隐患甚至生产事故;因此,选择合理的进料浓度是十分必要的[69]。

3.3亚/超临界液化

不同于热裂解液化技术,亚/超临界体系下生物质的催化液化制备生物质燃料技术属于直接液化技术[70],且液化过程对反应温度的要求也比热裂解和气化过程都要低,整体反应条件相对温和。根据溶剂(即反应介质)的不同,亚/超临界体系下生物质的催化液化主要可分为水热体系和小分子醇($\text{C}_1\sim\text{C}_6$ 醇、丙二醇等二元醇、聚乙烯醇等高聚物)体系下的催化液化两大类[71];此外,亦有少数研究人员探索了生物质在酮类、有机酸类等介质体系的催化液化过程[72]。

以纯水热体系为例,纤维素和半纤维素为主的生物质原料在约200 时就开始大量降解,生成水溶性小分子物质(葡萄糖、木糖、糠醛、各类糖醛酸等),240 之后降解速率显著增加,且水溶性小分子开始转变为生物油;并在280 左右基本上可被完全转化(即无固相残留),此时产油率最高;继续增加温度使气体(裂解产物)和焦炭(缩聚产物)的产量大幅增加[73]。与上述两种多糖不同的是,木素的热分裂活化能较高、液化转化过程相对苛刻。当温度为250 左右时,木素才会分解并开始产生酚氧自由基,并极易缩合为木素基焦炭(延长时间时,其产量会急剧上升)[74]。

为了加快纤维素、半纤维素以及木素等生物质基有机大分子的降解速率、抑制后续缩聚反应速率以提高生物油的产率,多年来许多研究人员针对该转化过程进行了催化剂的研发。生物质的亚/超临界流体的催化转化中,常使用的催化剂有活性炭、碱金属、过渡金属等[75]。其中为了提高过渡金属的分散性,常常将过渡金属负载于具有高比表面积的载体上,或者加入一些助催化剂,提高催化剂的活性。过去的研究表明,许多的金属催化剂,如Ni, Co, Mo, Zn, Ru和Rh等能显著地提高生物质的液化效率并抑制焦炭的形成[76]。

3.4亚/超临界法制备生物柴油

早在2008年[77],研究人员就发现在亚临界乙醇体系下进行甘油三酸酯的酯交换反应具有明显的优势[78,79]。结果表明,不需要添加任何的无机酸类催化剂等,甘油三酸酯仅在超临界乙醇体系中反应30min左右,其转化率即可达到80%以上[80]。

当加入少量催化剂(如碱性催化剂)后,短时间之内(约10min)转化率甚至可以达到95%以上[81]。由于在亚/超临界条件下的温度和压力都相对较高,需要较多的能量投入[82]。为了降低酯交换反应过程能耗,开发、利用高活性的催化剂是必要的。根据催化剂的不同,酯交换反应可分为酸催化酯交换、碱催化酯交换以及酶催化酯交换反应。由于酶制剂价格高、酸催化反应速率较慢且碱催化剂易于引起皂化反应,现阶段为了克服无机酸碱催化剂参与的酯交换过程中易产生副产物且主产物分离难度大的缺点,有机碱性催化剂引起了人们的重视[83]。研究表明[84,85],含氮类的有机碱(如1,5,7-三氮杂二环[4,4,0]-5-癸烯(TBD)、1,3-二环己基2-n-辛基胍(PCOG))作为催化剂进行酯交换时,由于反应时不产生皂化物质,因而不易形成乳浊液,使所得生物质油品的分离成本大大下降。除催化剂外,反应介质体系对于酯交换反应过程的影响也是十分巨大的。研究表明,由于原料油脂与醇溶剂之间的互溶性较低,在常规酯交换过程中油脂和醇溶剂之间的相界传质阻力较大,使得后续酯交换反应速率低、转化效果差[86]。与其他常规的均相或非均相体系相比,超临界体系中进行酯交换反应可以使反应时间大大缩短、反应产物的转化率大大提高(均高于90%,大多数为95%以上);最重要的是反应与分离过程可同时进行,转化过程对环境更为友好[87,88]。

4结语

由于生物质种类繁多且化学组成各异，在采用物理、化学以及生物的方法进行生物质能源提取时，往往会因为所研究或处理的生物质原料不同而造成能源化转化效果的差异性较大。本文首先综述了生物质原料的主要化学组成，然后针对这些典型生物质化学成分进行了相应生物质能转化路线的介绍和功效分析。超临界流体下具有优良的有机物溶解性、热传导性和流动性；且反应过程中既不需要外加水源而且也不需要湿原料进行干燥处理，可以大大降低能耗而有利于该生物质能转化技术的工业化推广。因此，最后本文对其进行了重点介绍，以期各类生物质资源的高效能源化转化过程的工业化应用提供智力支持。

参考文献:

- [1] Ding H, Ye W, Wang Y, *et al.* Process intensification of transesterification for biodiesel production from palm oil: Microwave irradiation on transesterification reaction catalyzed by acidic imidazolium ionic liquids [J]. *Energy*, 2018, 144: 957–967.
- [2] 刘国华, 谷屹, 孙庆丰, 等. 新能源发展趋势研究 [J]. *石油石化绿色低碳*, 2018(1): 6–14.
- [3] 刘艳英. 内蒙古煤炭资源可持续开发利用初步研究 [D]. 呼和浩特: 内蒙古大学, 2006.
- [4] 詹慧龙, 严昌宇, 杨照. 我国农业生物质能产业发展研究 [J]. *改革与开放*, 2010, 26(19): 9–11.
- [5] 刘莹莹. 我国生物质能利用及其对碳减排的影响 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2011.
- [6] 李伟伟, 刘荣章, 李建华. 农业循环经济与废弃物资源化利用策略 [J]. *台湾农业探索*, 2006(2): 36–39.
- [7] 梁隽. 农村新能源 [M]. 贵阳: 贵州科技出版社, 2007.
- [8] 李改莲, 王远红, 杨继涛, 等. 中国生物质能的利用状况及展望 [J]. *河南农业大学学报*, 2004, 38(1): 100–104.
- [9] 许凤, 钟新春, 孙润仓, 等. 秸秆中半纤维素的结构及分离新方法综述 [J]. *林产化学与工业*, 2005, 25(b10): 179–182.
- [10] 石淑兰, 胡惠仁. 醌类助剂在碱法蒸煮中的催化效果 [J]. *中国造纸*, 2001, 20(1): 14–17.
- [11] 何亮. 纤维素纤维纯化与溶解过程中的参数检测方法及传质与反应行为研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2017.
- [12] Tunc, Sefik M. Relationship between alkaline pulp yield and the mass fraction and degree of polymerization of cellulose in pulp [J]. *Journal of Pulp & Paper Science*, 2003, 30(8): 211–217.

- [13] 陈洪章. 蒸汽爆碎技术原理及应用 [M]. 化学工业出版社, 2007.
- [14] 黎先发, 罗学刚. 木质素在生物化工领域的应用研究进展 [J]. 化工进展, 2007, 26(12): 1722-1726.
- [15] 范明慧. 木质素催化转化制芳香化合物的研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- [16] 裴继诚. 植物纤维化学 [M]. 第4版. 北京: 中国轻工业出版社, 2012.
- [17] 杨智翔. 超临界甲醇中木质素液化制备酚类化合物研究 [D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- [18] Chattopadhyay S, Karmore A, Das S, *et al.* Biocatalytic production of biodiesel from cottonseed oil: Standardization of process parameters and comparison of fuel characteristics [J]. *Applied Energy*, 2011, 88(4): 1251-1256.
- [19] Beims R F, Botton V, Ender L, *et al.* Effect of degree of triglyceride unsaturation on aromatics content in bio-oil [J]. *Fuel*, 2018, 217: 175-184.
- [20] 韩军兴. 植物油脱氧制备柴油类烃的催化剂及反应机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [21] 钟耕. 绿色工艺制备生物柴油探索——废油脂酶法制备生物柴油研究 [D]. 北京: 中国农业科学院, 2007.
- [22] Endalew A K, Kiros Y, Zanzi R. Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2011, 35(9): 3787-3809.
- [23] 丁启翔. 生物质能转化技术的发展趋势 [J]. 可再生能源, 1998(5): 21-22.
- [24] 雷学军, 罗梅健. 生物质能转化技术及资源综合利用研究 [J]. 中国能源, 2010, 32(1): 22-28.
- [25] 王大龙. 餐厨垃圾干式高温两相厌氧发酵性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2017.
- [26] Liu Y, Whitman W B. Metabolic, phylogenetic, and ecological diversity of the methanogenic archaea [J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 2010, 1125(1): 171-189.
- [27] Balat M, Balat H, Öz C. Progress in bioethanol processing [J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2008, 34(5): 551-573.
- [28] Bajpai P. Production of bioethanol [M]. Springer India, 2013.
- [29] Yang B, Lu Y P. The promise of cellulosic ethanol production in China [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2010, 82(1): 6-10.
- [30] Ayhan Demirbas, Gönenc Arin. An Overview of Biomass Pyrolysis [J]. *Energy Sources*, 2002, 24(5): 471-482.
- [31] Balat M, Balat H, Kirtay E, *et al.* Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems [J]. *Energy Conversion & Management*, 2009, 50(12): 3147-3157.
- [32] 蒋剑春. 生物质能源应用研究现状与发展前景 [J]. 林产化学与工业, 2002, 22(2): 75-80.
- [33] 盛奎川, 吴杰. 生物质成型燃料的物理品质和成型机理的研究进展 [J]. 农业工程学报, 2004, 20(2): 242-245.
- [34] Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(3): 848-889.
- [35] 张丽丽. 生物油的特性、提质及应用 [J]. 安徽化工, 2011, 37(2): 5-7.
- [36] Cornelissen T, Yperman J, Reggers G, *et al.* Flash co-pyrolysis of biomass with polylactic acid. Part 1: Influence on bio-oil yield and heating value [J]. *Fuel*, 2008, 87(7): 1031-1041.
- [37] 常杰. 生物质液化技术的研究进展 [J]. 现代化工, 2003, 23(9): 13-16.
- [38] 王娅莉. 玉米秸秆纤维素在亚/超临界甲醇和环己烷中液化过程研究 [D]. 广州: 华南农业大学, 2016.
- [39] 王为国, 李自豪, 覃远航, 等. 稻草秸秆超酸水解及水解产物分析 [J]. 石油化工, 2013, 42(3): 339-345.
- [40] 刘倩. 基于组分的生物质热裂解机理研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2009.
- [41] Guo Y, Wang S Z, Xu D H, *et al.* Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(1): 334-343.
- [42] Matsumura Y, Minnowa T, Potic B, *et al.* Biomass gasification in near-and super-critical water: Status and prospects [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2005, 29(4): 269-292.
- [43] Guan Q, Zeng Y, Shen J, *et al.* Selective hydrogenation of phenol by phosphotungstic acid modified Pd/Ce-AlO_x catalyst in high-temperature water system [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 299: 63-73.
- [44] Balat M, Balat H, Kirtay E, *et al.* Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems [J]. *Energy Conversion & Management*, 2009, 50(12): 3158-3168.
- [45] 李崇聪, 张博闻, 马丹竹, 等. 结构参数和操作参数对生物质气化制氢技术的影响 [J]. 能源化工, 2016, 37(5): 17-22.
- [46] 张志华. Ni/半焦催化剂催化生物质焦油水蒸气重整反应研究 [D]. 太原理工大学, 2018.
- [47] 李季, 孙佳伟, 郭利, 等. 生物质气化新技术研究进展 [J]. 热力发电, 2016, 45(4): 1-6.
- [48] 赵增立, 李海滨, 吴创之, 等. 生物质等离子体气化研究 [J]. 太阳能学报, 2005, 26(4): 468-472.
- [49] Talebian-Kiakalaieh A, Amin N A S, Mazaheri H. A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil [J]. *Applied Energy*, 2013, 104(2): 683-710.
- [50] Kulkarni M G, Gopinath R, Meher L C, *et al.* Solid acid

- catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification[J]. *Green Chemistry*, 2006, 8(12): 1056–1062.
- [51] Ji L, Xiao P, Meng L, *et al.* Biodiesel production from *Camptotheca acuminata* seed oil catalyzed by novel Brönsted–Lewis acidic ionic liquid[J]. *Applied Energy*, 2014, 115(C): 438–444.
- [52] Mercantili L, Davis F, Higson S P J. Ultrasonic Initiation of the Alkaline Hydrolysis of Triglycerides (Saponification) Without Phase Catalysis[J]. *Journal of Surfactants & Detergents*, 2014, 17(1): 133–141.
- [53] Sheikh R, Choi M S, IM J S, *et al.* Study on the solid acid catalysts in biodiesel production from high acid value oil [J]. *Journal of Industrial & Engineering Chemistry*, 2013, 19(4): 1413–1419.
- [54] Shu Q, Gao J, Nawaz Z, *et al.* Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst[J]. *Applied Energy*, 2010, 87(8): 2589–2596.
- [55] Srivastava G, Paul A K, Goud V V. Optimization of non-catalytic transesterification of microalgae oil to biodiesel under supercritical methanol condition[J]. *Energy Conversion & Management*, 2018, 156: 269–278.
- [56] 喻江东. 褐煤及其气化中间产物超临界水非均相催化气化研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
- [57] Kurnik R T, Reid R C. Solubility of solid mixtures in supercritical fluids[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 1982, 8(1): 93–105.
- [58] 关清卿, 宁平, 谷俊杰. 亚 / 超临界水技术与原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014.
- [59] Gu R dia E, Laria D, Mart J. Hydrogen bond structure and dynamics in aqueous electrolytes at ambient and supercritical conditions[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(12): 6332.
- [60] Akiya N, Savage P E. Roles of Water for Chemical Reactions in High-Temperature Water[J]. *Cheminform*, 2010, 33(43): 293.
- [61] Reddy S N, Nanda S, Dalai A K, *et al.* Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(13): 6912–6926.
- [62] 胡珺. 木质素定向解聚制备单酚类化合物的研究 [D]. 南京: 东南大学, 2016.
- [63] Kruse A, T. Henningsen, A. Sinag A, *et al.* Biomass Gasification in Supercritical Water: Influence of the Dry Matter Content and the Formation of Phenols[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, 42(16): 345–360.
- [64] 王青. 贵金属改性碳化铜催化剂在低温水汽变换反应中的催化性能研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2014.
- [65] 郭琦. 生物质超临界水气化制氢过程的能分析与 (火用) 分析 [D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2006.
- [66] 张旭, 王子宗. 煤基合成气甲烷化反应过程的热力学计算与分析 [J]. *化学工程*, 2016, 44(11): 48–53.
- [67] 王燕杰, 应浩, 江俊飞. 生物质二氧化碳气化综述 [J]. *林产化学与工业*, 2013, 33(6): 121–127.
- [68] Guo L J, Lu Y J, Zhang X M, *et al.* Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study[J]. *Catalysis Today*, 2007, 129(3): 275–286.
- [69] Yukananto R, Pozarlik A, Bramer E, *et al.* Numerical Modelling of Char Formation during Glucose Gasification in Supercritical Water[J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2018.
- [70] 何建辉. 生物质直接液化的实验研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2006.
- [71] 邓勇. 生物质热解液化过程中炭的作用机理研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
- [72] 黄华军. 典型生物质在亚 / 超临界有机溶剂中的液化行为 [D]. 长沙: 湖南大学, 2013.
- [73] Minowa T, Fang Z, Ogi T, *et al.* Decomposition of Cellulose and Glucose in Hot-Compressed Water under Catalyst-Free Conditions[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2004, 31(1): 131–134.
- [74] 刘丽燕. 催化氢解木质素生成酚类物质的研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [75] Ahmed I, Gupta A K. Syngas yield during pyrolysis and steam gasification of paper[J]. *Applied Energy*, 2009, 86(9): 1813–1821.
- [76] Miao R, Zhang Q, Shi Y, *et al.* Liquefaction of lignite with Ru/C catalyst in supercritical ethanol[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(9): 5402–5411.
- [77] 杨建斌, 陈明锴, 汤世华, 等. 超临界流体技术制备生物柴油 [J]. *中国油脂*, 2008, 33(1): 40–42.
- [78] Guan Q Q, Hua S, Jing L, *et al.* Biodiesel from transesterification at low temperature by $AlCl_3$ catalysis in ethanol and carbon dioxide as cosolvent: process, mechanism and application [J]. *Applied Energy*, 2016, 164: 380–386.
- [79] Guan Q, Li Y, Chen Y, *et al.* Sulfonated multi-walled carbon nanotubes for biodiesel production through triglycerides transesterification[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(12): 7250–7258.
- [80] Demirbas A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey[J]. *Energy Conversion & Management*, 2003, 44(13): 2093–2109.
- [81] Sasaki T, Suzuki T, Okada F. Method for preparing fatty acid esters and fuel comprising fatty acid esters [M]. US. 2001.
- [82] 巩桂芬, 张明玉, 黄玉东, 等. 木质纤维素在亚 / 超临界水中液化的初步研究 [J]. *应用化工*, 2008, 37(11): 1275–1277.

- [83] 刘兴泉, 贾朝霞. 负载型碱催化剂的制备及其在酯交换和醇, 胺羰化反应中的应用 [J]. 催化学报, 2000, 21(6): 583-585.
- [84] 郭国英, 林西平, 巫森鑫, 等. 棉籽油间歇式酯交换反应动力学研究 [J]. 高校化学工程学报, 2003, 17(3): 314-318.
- [85] Schuchardt U, Vargas R M, Gelbard G. Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 1995, 99(2): 65-70.
- [86] 侯相林, 乔欣刚, 齐永琴, 等. 亚临界甲醇相固体碱催化大豆油酯交换制备生物柴油 [J]. 中国油脂, 2006, 31(10): 37-39.
- [87] Saka S, Kusdian A D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol[J]. Fuel, 2001, 80(2): 225-231.
- [88] Tateno T, Sasaki T. Process for producing fatty acid esters and fuels comprising fatty acid ester[M]. EP. 2010.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/164094.html>