

农业废弃生物质转化利用技术的研究进展

杨峥^{1,2}, 解恒参¹, 袁涛¹, 赵明珠¹

(1.江苏建筑职业技术学院, 江苏徐州221116; 2.中国矿业大学, 江苏徐州221116)

摘要：农业废弃生物质的合理利用，对降低环境污染、缓解能源危机具有重要意义。简述了国内外农业废弃生物质的转化利用技术，主要包括热解、液化（直接液化和间接液化）和超临界转化等，介绍了生物质加氢转化过程中催化剂的开发与应用，分析了各类转化技术在利用过程中的难点和问题，提出了温和条件下选择性转化生物质中有机质的新工艺，并对生物质的低附加值清洁利用进行了展望。

随着能源与化学品需求量的增加、化石能源的日益减少及它们作为能源利用带来的环境污染等问题，人类迫切需要寻找和开发新的可再生资源以促进生存和持续发展[1]。生物质作为分布广泛的清洁可再生资源，利用空间前景极为广阔，而农业废弃生物质是生物质能源中可以高效利用的重质碳资源之一，具有重要的利用价值[2]。开发合适的热化学转化技术，提高农业废弃生物质的增值化低碳化利用，形成农业废弃物高附加值利用的产业链，实现碳达峰和碳中和的绿色发展方式，具有深远的战略意义和重要的现实意义。

我国是个农业大国，农业废弃生物质数量大且分布广。农作物秸秆是一类典型的农业废弃生物质资源，诸如稻秆、麦秆、玉米秆和蔗渣等秸秆类废弃物在生物质资源中占很大的比重[3]。我国每年有大量的农业废弃物被就地焚烧，造成资源的极大浪费，且燃烧过程产生大量的烟雾、CO_x、NO_x和SO_x，严重污染环境。因此，利用合适的转化技术将农业废弃生物质转化为高附加值化学品和可替代化石燃料的高品质液体燃料是十分重要的可再生能源技术，可望让农业废弃物“变废为宝”，是解决后化石资源时代能源、材料和化学品短缺的重要途径。

近年来，将农业废弃生物质转化成含氧有机小分子化学品、生物燃料、液体燃料以及高附加值化学品的研究越来越受到化学工作者的关注。本文对当前农业废弃生物质转化利用技术的研究进展进行简要综述，并提出在温和条件下选择性转化生物质中有机质的新工艺，以为后续农业废弃生物质定向转化提质提供可靠的理论支撑。

一、农业废弃生物质简介

废弃生物质是对用于生物质原料废弃物的统称，来源丰富成本低廉。农业废弃生物质的主要成分为木质纤维素，基本组成部分包含纤维素、半纤维素和木质素。从化学组成来看，木质纤维素分子主体之间通过复杂的物理缠绕、氢键/π-π复合和范德华力等相互连接，有机质大分子结构中通过不同类型的C-O桥链连接大量芳环，典型的化学键类型包括-O-4、-5、-1、5-5等，组成结构十分复杂（图1），农业废弃生物质高值化利用研究的难点就在于其组成结构的复杂性和不确定性。

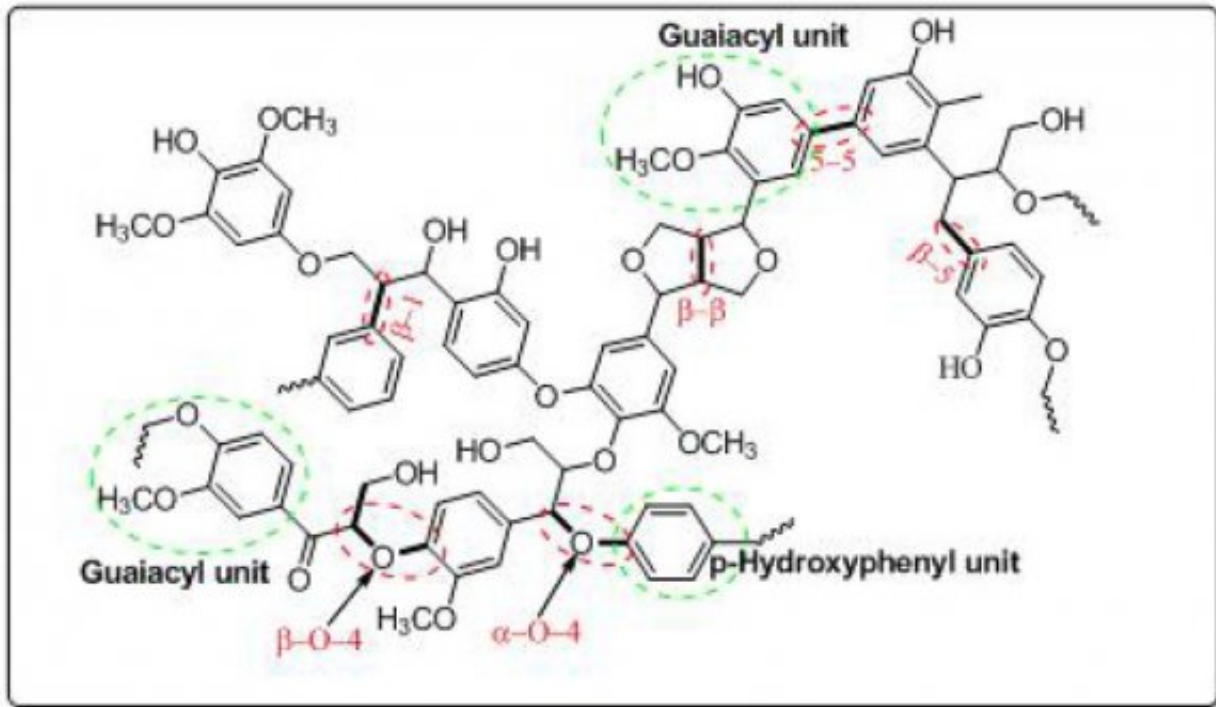


图 1 木质素部分结构及连接类型

表1列出了作物秸秆（稻秆、麦秆、玉米秆和甜高粱秆）、蔗渣和玉米芯等的化学组成及含量[4]。了解生物质的组成结构特征，对于实现生物质的资源和能源化综合利用、开发生物质高附加值利用技术新工艺、获取增值下游产品具有十分重要的意义。

表 1 几种典型农业废弃生物质的化学组成（干基）

Samples	Cellulose	Hemicellulose	Lignin	Ash
rice stalks	50.0	32.7	17.9	13.3
wheat stalks	44.9	24.3	20.0	5.9
corn stalks	38.5	28.0	18.0	4.2
sweet sorghum stalks	41.1	36.6	13.3	10.2
corn cob	35.2	31.8	12.0	5.7
sugarcane bagasse	39.2	28.7	23.2	5.1

二、农业废弃生物质综合利用现状

我国的农业废弃生物质主要作为一次能源使用，大多用于直接燃烧发电和燃气生产，部分用于合成气、发电及制备生物燃料等，这些利用方式效率低、成本高、污染严重，难以大规模工业化。除作为一次能源使用外，现有的生物质利用技术包括热解、液化（直接液化和间接液化）和超临界转化（热溶）。生物质转化利用技术如图2所示。

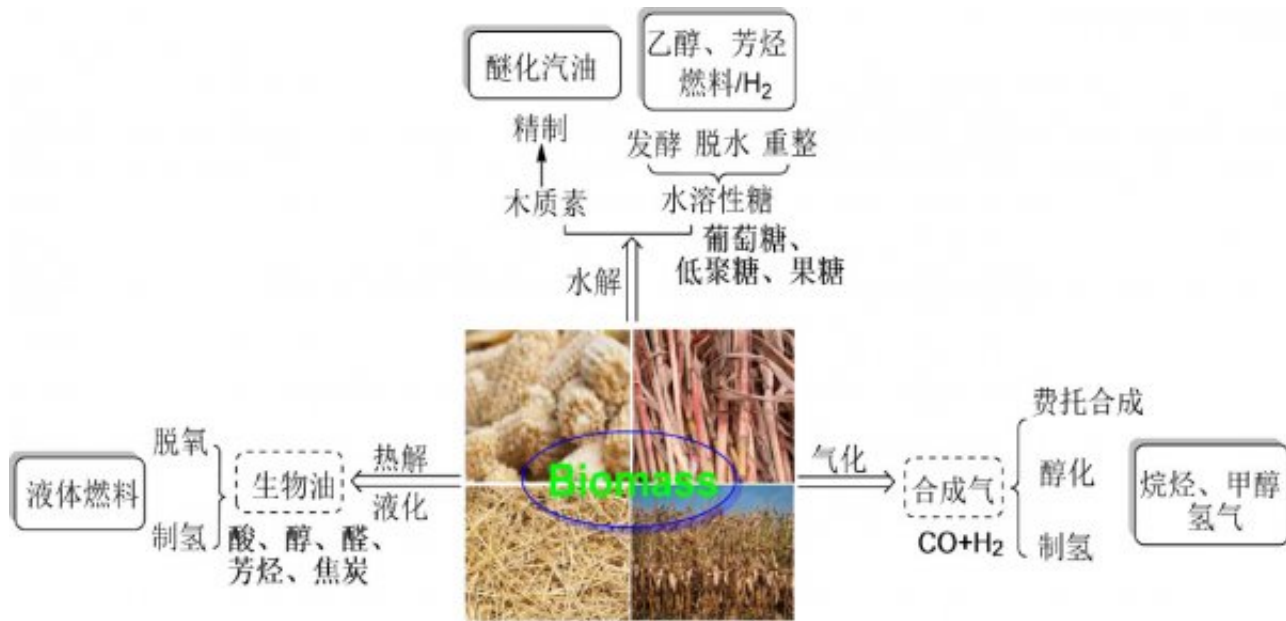


图2 生物质转化利用技术

1.热解

生物质热解特别是快速热解是获取生物油的有效手段[5]。传统的慢速热解反应温度高（400-700℃），时间长，能耗高，结焦严重。主要得到生物焦（半焦）和热解气，其中液体产物的收率一般低于20%且水和酸性成分的含量很高，主要用于制备活性炭类固体材料。快速热解和闪热解过程中所得的液体产物收率可高达50-80%，但存在反应温度高、对设备安全性要求苛刻等问题。实验装置多采用流化床类反应器，可显著提高热解转化率、产物收率和传质传热效率等。热解所得液体产物中富含醇、醛、酮和羧酸类化合物及水分，难以直接作为液体燃料利用，需要通过进一步催化加氢脱氧提质和快速富集分离才能获得液体燃料和高附加值化学品[6]。一般来说，生物质热解转化过程主要涉及解聚、脱水、脱氧、芳构化、异构化、脱羧和结焦等一系列复杂化学反应，故而导致所得液体产物的组成十分复杂，不利于后续的提质分离和利用。

2.液化

生物质液化包括直接液化和间接液化，其目的是通过化学转化方式将低品位固体燃料形式的生物质转化成高品位液体燃料或增值有机化学品的工艺过程。直接液化即通过高温反应将固体作物秸秆置于耐高压设备中，使其转化为液体产物的过程，该液体产物作为生产高附加值化学品的原料利用得天独厚。间接液化（即先通过气化生成合成气，再将合成气催化转化为液体燃料）是先通过气化反应将生物质转化为合成气（CO和H₂），合成气再经费托合成低碳烷烃或者烯烃等液体燃料，也可通过催化转化合成甲醇。间接液化的气化过程温度和能耗相比热解更高，气化过程除生成合成气外，还产生大量的有害气体，污染环境，通过费托合成将合成气转化为液体燃料的工艺过程复杂，获得液体燃料成本相对昂贵。

3.超临界转化（热溶）

与传统复杂苛刻的工艺条件相比较，生物质的超临界转化可以在不涉及催化剂及H₂引入的条件下进行，反应投放物料相对简单，温度和压力相对温和（300-350℃），反应时间短，操作简便，能耗较低。生物质超临界转化多是以水相或有机低碳醇（CH₃OH、C₂H₅OH、C₃H₇OH）作为反应溶剂，在超临界状态下使生物质发生解聚反应的过程。由于生物质大分子结构中含有丰富的>Car-O-和>Calk-O-桥键，在超临界状态下，水或醇类物质可作为亲核试剂进攻生物质中的>Car-O-和>Calk-O-桥键，使生物质中的有机质发生解聚转化为增值含氧可溶有机小分子化合物。Gong等[7]使用水相作为反应介质，研究稻秆的超临界液化反应，成功将木质纤维素转化成还原糖。Zhao等[8]研究了300℃条件下玉米秆的超临界甲醇解反应，发现可溶组分的收率

高达98% ,

GC/MS分析发现轻质

组分中芳烃和烷酸甲酯类含量相对较高。Z

hu等[9]研究玉米秆和木屑在CH₃OH/H₂

O二元混合体系中的超临界转化反应,发现其中酚类、酯类和酮类等生物油的含量明显增加。Yan等[10]利用GC/MS和高分辨质谱分析甜高粱秆300 °C条件下甲醇解所得可溶物的化学组成,发现可溶组分中酯类和酚类的含量较高,质谱分析表明含氧

类化合物主要为脂肪酸类和木质

素单体、二聚体和三聚体等酸性有机物。Li等[11]CH₃

OH和EtOH作为溶剂研究了甘蔗渣在不同温度下的液化反应,确定乙醇解的最佳反应温度要低于甲醇解,且乙醇可溶物的收率稍高(乙醇较强的亲核性)。GC/MS分析证实轻质组分多为酮类、酚类和酯类化合物。此外, Li等研究玉米秆在惰性溶剂环己烷中的超临界反应,发现其中轻质油和重质油主要为有机酸和吡喃衍生物,同时提出环己烷具有供氢重整和抑制气体产物的协同作用。

三、生物质加氢转化催化剂的开发与应用

催化剂在生物质及其衍生物的加氢转化过程中发挥着至关重要的作用。生物质催化加氢转化的反应温度远低于热解和气化,通过催化加氢转化反应裂解生物质及其衍生物中的一些共价键并引入(活性)氢是制备诸多增值化学品和液体燃料的重要途径[12]。加氢转化一般包括加氢裂解、加氢脱氧和加氢等过程。表2阐明了4种典型的活性氢形成机理及其对生物质转化的催化作用。依据催化剂的作用类型/机理和活性氢物种的形成过程,大致可分为金属催化剂、金属氧/硫/磷化物和碳基材料、酸性催化剂和碱性催化剂等。

表2 催化剂和活性氢对生物质转化的作用

Catalyst	Hydrogen specie	Mechanism	Reaction
Noble/transition metals	H [•] -H	Activate H ₂	Hydrogenation of aromatic ring
Metal oxide/sulfide/phosphide/carbon Materials	H [•]	Split H ₂	Cleavage of bridged bonds
Acid catalysts	H ⁺	Mobile H ⁺	Cleavage of bonds and chains
Basic catalysts	H ⁻	Mobile H ⁻	Cleavage of C-O bonds

金属催化剂一般是指催化剂的活性组分(位点)是单金属或多金属的固体催化剂。如Pd、Pt、Ru等贵金属及Fe、Co、Ni等过渡元素可单独催化加氢反应,也可负载于载体上制备负载型金属催化剂,用以提高金属组分的分散度和热稳定性。多金属催化剂是指活性组分由两种或两种以上的金属组成,如Ni-Mo、Pt-Re等双金属催化剂。金属催化剂可以活化H₂和H₂分子之间产生强烈相互作用,形成双原子活性氢(H...H),进而促进芳环的深度氢化。

负载型金属催化剂是生物质及其衍生物催化加氢转化常用的催化体系,具有易于分离循环使用等优点。活性组分多以第VIII族金属元素为主,如Ni、Ru、Rh和Pt等,对于Cu、Zn、Fe、Co、Mo和W等副族金属的催化体系也有相关报道,常用的载体包括Al₂O₃、SiO₂、分子筛、沸石和活性炭等。这类催化剂可以催化生物质如木质素在更温和的条件下解聚,因而备受研究者的关注。

Shu等[13]报道了金属Pd在超临界甲醇溶剂中催化松香获取生物油的方法,反应在280 °C和5h条件下进行,最终以17.4%的高收率得到芳烃,并促进醇类物质的生成,该研究发现,贵金属可显著促进氢解、缩合和甲基化等反应的进行,对产物分布具有显著影响。Luo等[14]制备了一种水热稳定的双功能Ru基催化剂(Ru/SZ和Ru/HZSM-5),用于催化愈创木酚和丁香酚等模型化合物的加氢转化反应,结果表明高温有利于氢解反应,低温有利于加氢反应的进行,最终高选择性的得到烷烃和芳烃类物质。研究表明,在较温和的条件下,Al-SBA-15负载的Pd、Pt和Ru可催化橄榄树和松木木质素中>Car-O-Calk和>Car-O-Car链选择性断裂,生成单体、二聚体和低聚体化合物。而玉米秆和稻壳木质素在贵金属负载的Ru/C催化下,可以选择性地加氢裂解转化生成4-乙基酚类化合物[15]以及其他芳烃单体。

与贵金属相比较,非贵金属Ni基催化剂由于催化活性高、廉价易得且易于回收等优点也被广泛应用于木质素的加氢转化反应。Hartwig等[16]研究发现,以可溶性镍基化合物Ni(COD)₂作为催化剂,添加SiPr·HCl(20mol%)为促进剂,在100 °C和0.1MPa的低氢压下就可完全催化>Car-O-Car类化合物的氧桥键加氢裂解选择性地生成芳烃和酚类化合物(收率为54-49%),而不使芳环加氢,但该催化剂极不稳定,不

易保存。此外，负载型非均相Ni基催化剂同样具有较高催化活性。He等[17]制备的Ni/SiO₂催化剂，在120 和0.6MPa低H₂压下，在水相中就可高效催化二苯醚、苯基苯基醚以及2-苯乙基苯基醚中含氧桥键的加氢裂解，得到产物环己醇和苯类物质。Molinari等发现在不高于150 和1.2MPaH₂压下用Ni/TiN可实现二苯醚和苯基苯基醚的完全加氢裂解反应，得到醇、苯酚和苯类化合物。Zhang等[18]的研究表明活性炭负载的Ni - W₂C不仅可以催化纤维素直接转化为CH₂OH₂，同时也可以催化木质素加氢裂解生成单酚类化合物（收率可达46.6%）。一般而言，非贵金属催化剂催化的加氢转化存在反应温度较高致使催化剂容易因积碳而失活的问题。

与单金属催化相比较，多金属催化剂（这里特指双金属催化体系）能够调节催化反应性能，控制产物的选择性。研究表明，双金属催化剂Pt-Sn、Pt-Rh、Pt-Re和Zn-Pd对愈创木酚等木质素衍生物的加氢脱氧具有很好的催化活性。Luo等[19]发现Ru-Ni/HZSM-5催化剂对愈创木酚的加氢脱氧反应具有较高的催化活性，缩短两种金属位点之间的距离可有效提高氢解的速率。

与金属催化剂活化H₂反应不同，金属氧/硫/磷化物和碳基材料可以均裂H₂，活化氢分子形成单原子活性氢（H·），选择性的氢化芳环。因此，这类催化剂尤其是金属磷化物具有与金属催化剂相似的加氢转化反应效果，且在一定条件下可以显著提高产物的选择性，其中Fe₂P、CO₂P、Ni₂P和WP对木质素衍生物的加氢脱氧反应表现出很好的稳定性和反应活性[20]，表3给出了部分金属磷/硫化物催化木质素的加氢转化反应结果。

表3 金属磷/硫化物催化木质素加氢转化

Catalyst	Support	Model compound	Products	Conversion(yield)
Fe ₂ P	SiO ₂	guaiacol	benzene	70%(52)
Co ₂ P	SiO ₂	guaiacol	benzene	80%(60)
Ni ₂ P	SiO ₂	guaiacol	benzene	60% (100)
WP	SiO ₂	guaiacol	benzene	64%(94)
FeS ₂	AC	dibenzyl ether	benzene	98%(100)

与上述催化剂催化机理不同，酸性催化剂与碱性催化剂反应体系相对简单，涉及的反应过程和类型相对单一，且具有较高的催化活性，因而被广泛应用于能源化工领域。考虑到对设备的腐蚀性能、热稳定性以及环境友好的特点，固体酸与固体碱是目前讨论较多的一类催化剂。Zhao等[21]将凹凸棒土浸渍于三氟甲磺酸中，制备超强酸催化剂可以高效

促进

二苯醚的

加氢裂解反应，并

认为反应过程中释放的游离H⁺是发

生裂解反应的关键。Zhang等[22]以固体碱Mg₂Si和 -Al₂O₃

制备超强碱催化体系，该催化剂可以有效催化二苯醚的加氢裂解反应，得到环烷烃类物质，证实了反应过程中释放的游离H⁻是发生裂解反应的关键。

最近的研究表明，将金属负载于酸性载体上制备的双功能催化剂，可大大降低反应的能耗，在温和条件下实现木质素及其模型化合物的选择性加氢转化，获取高密度的液体燃料油等增值化学品。Koud等[23]发现由Pd/C、Pt/C、Ru/C或Rh/C与磷酸组成的双功能催化剂在250 下可以选择性地催化酚类化合物的加氢脱氧，生成环烷烃和甲醇。Ru/C和H₂SO₄、Cs_{3.5}H_{0.5}SiW₁₂O₄₀、H₄SiW₁₂O₄₀、H₂WO₄、WO₃和MCM-041-SO₃H等酸组成的双组分催化剂可以直接将纤维素转化为山梨糖醇、乙二醇、丙二醇和甘露醇等多元醇，省去了由纤维素转化为葡萄糖的中间步骤。Yang等[24]通过原位分解Ni(C

O)₄的方法，以三氟甲磺酸改性的分子筛5A为载体，制备的双功能催化剂，用于苯基苯基醚和二苯醚的加氢转化反应，结果该催化剂可高效促进C - O桥键的裂解，并使裂解产物加氢转化为环烷烃类化合物。该工作为探究木质素的解聚

反应以及催化芳烃加氢转化成环烷烃制备高值化学品提供了宝贵路径（木质素的可能转化路径如图3所示）。

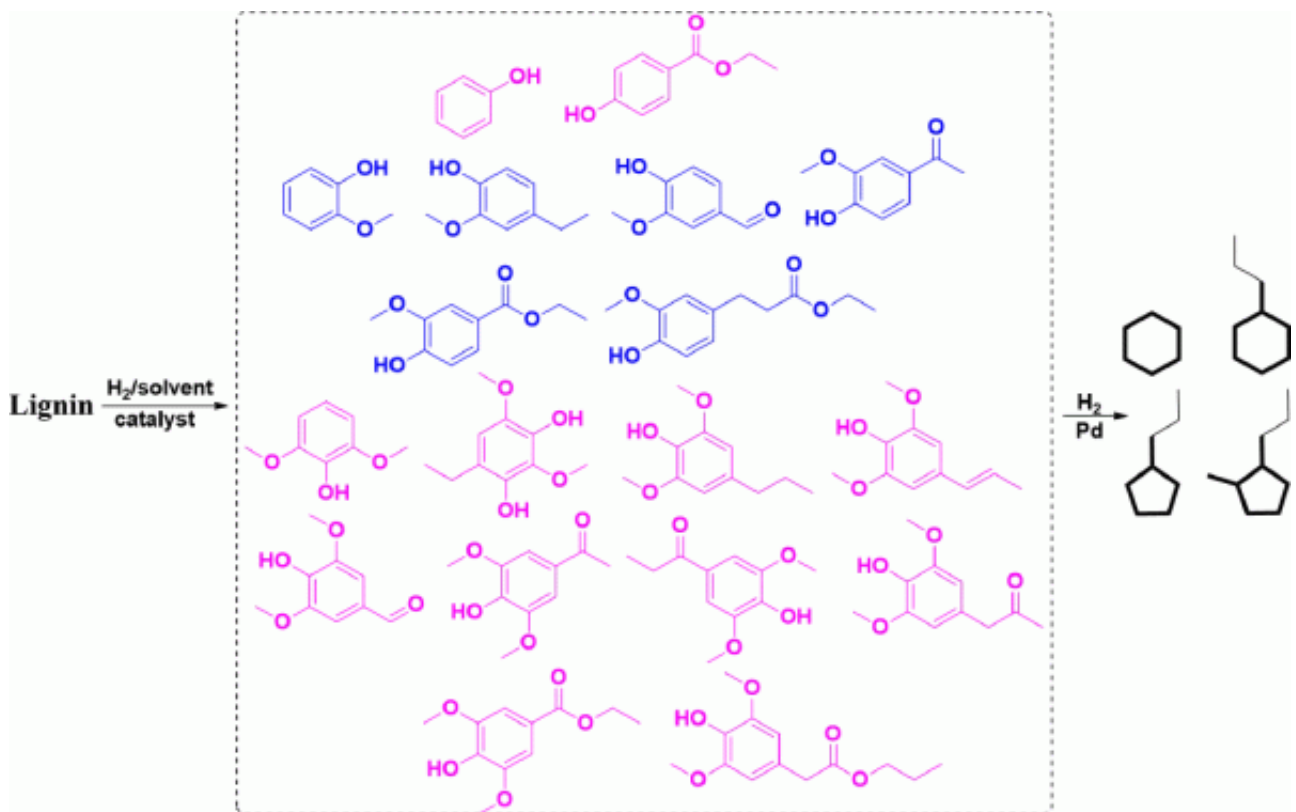


图 3 木质素的可能转化路径

四、总结与展望

利用热解和液化等破坏性手段和/或超临界转化（热溶）以及加氢转化等非破坏/温和条件下选择性破坏的方法，可以将生物质中有机质最大限度地转化为组成比较简单的小分子有机化合物，实现废弃生物质资源的增值化利用。但由于所得产物的组成体系十分复杂，难以直接应用于工业生产，且直接利用附加值不高，使得生物质转化工艺与石油化学品的生产工艺相比缺乏竞争力，因此有必要开发温和条件下选择性转化生物质中有机质的新工艺来实现农业废弃生物质的高附加值利用。在后续的研究过程中还应聚焦以下研究：

第一，充分考虑生物质中有机质的组成结构特征。借助多种现代分析测试手段，例如：固体核磁、高分辨质谱和电镜分析等深入了解生物质有机质结构中桥键的连接类型，芳环的存在形态，针对不同断/成键类型和反应构效关系设计高效、合适的转化途径，丰富生物质转化技术的理论基础；

第二，生物质超临界转化和催化加氢裂解生成的产物通常为含氧有机化合物，设计合理的转化路径、制备高活性的催化剂，实现后续加氢脱氧反应是制备高品质液体燃料油的关键。因此，制备既可以在温和条件下裂解生物质中C-O桥键，又兼具催化加氢和加氢脱氧功能的高活性多功能催化剂，用于生物质的加氢转化，是实现农业废弃物定向转化为高品质液体燃料的关键。对于形成生物质高附加值利用的产业链、转化我国的生物质资源优势为强劲的经济优势、带动经济结构的转型具有重大意义。

参考文献：

- [1] Keshwani, D. R., Cheng, J. J. Microwave-based alkali pretreatment of switchgrass and coastal bermudagrass for bioethanol production[J]. *Biotechnology Progress*, 2010, 26(3): 644-652.
- [2] Pang S.. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals[J]. *Biotechnology Advances*, 2019, 37(4): 589-597.
- [3] 左旭. 我国农业废弃物新型能源化开发利用研究[D].北京：中国农业科学院，2015.
- [4] 王伟, 闫秀懿, 张磊, 等.木质纤维素生物质水热液化的研究进展[J]. *化工进展*, 2016, 35(2): 453-462.
- [5] Kan, T, Strezov, V, Evans, T. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 57: 1126-1140.
- [6] Wang, S., Dai, G., Yang, H., et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 62: 33-86.
- [7] 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.
- [8] 赵炜. 农作物秸秆在亚/超临界醇中的液化[D]. 徐州：中国矿业大学，2009.
- [9] Zhu, W., Zong, Z. M., Yan, H. L., et al. Cornstalk liquefaction in methanol/water mixed solvents[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 117: 1-7.
- [10] Yan, H. L., Zong, Z. M., Li, Z. K., et al. Identification of organic nitrogen compounds in methanol-soluble portion from sweet sorghum stalk methanolysis[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 152: 406-412.
- [11] 李巨鑫. 甘蔗渣的醇解及有机化学品的分离[D]. 徐州：中国矿业大学，2018.
- [12] Besson, M., Gallezot, P., Pinel, C. Conversion of biomass into chemicals over metal catalysts[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114: 1827-1870.
- [13] Shu, R., Lin, B., Wang, C., et al. Hydrogenolysis of dealkaline lignin catalyzed by noble metal cooperated with metal chloride[J]. *Energy Procedia*, 2019, 158: 406-411.
- [14] Luo, Z. C., Zheng, Z. X., Wang, Y. C., et al. Hydrothermally stable Ru/HZSM-5-catalyzed selective hydrogenolysis of lignin-derived substituted phenols to bio-arenes in water[J]. *Green Chem*, 2016, 18: 5845-5858.
- [15] Torr, K. M., Cazeils, E., et al. Mild hydrogenolysis of in-situ and isolated *Pinus radiata* lignins[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102: 7608-7611.
- [16] Sergeev, A. G., Webb, J. D., Hartwig J F. A heterogeneous nickel catalyst for the hydrogenolysis of aryl

- ethers without arene hydrogenation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 20226-20229.
- [17] He, J., Zhao, C., Lercher, J. A. Ni-catalyzed cleavage of aryl ethers in the aqueous phase[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134: 20768-20775.
- [18] Ji, N., Zhang, T., Zheng, M. Y., et al. Direct catalytic conversion of cellulose into ethylene glycol using nickel-promoted tungsten carbide catalysts[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47: 8510-8513.
- [19] Luo, Z., Zheng, Z., Li, L., et al. Bimetallic Ru-Ni catalyzed aqueous-phase guaiacol hydrogenolysis at low H₂ pressures[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7: 8304-8313.
- [20] Ding, L., Wang, A., Zheng, M., et al. Selective transformation of cellulose into sorbitol by using a bifunctional nickel phosphide catalyst[J]. *ChemSusChem*, 2010, 3: 818-821.
- [21] Zhao, M. X., Wei, X. Y., Qu, M., et al. A highly active solid acid for specifically catalyzing di(1-naphthyl)methane hydrocracking in cyclohexane[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 142: 258-263.
- [22] Zhang, M., Wei, X. Y., Yang, Z., et al. Catalytic hydroconversion of the extraction residue from Naomaohu lignite over an active and separable magnetic solid superbase[J]. *Fuel*, 2018, 226: 410-416.
- [23] Zhao, C., Kou, Y., Lemonidou, A., et al. Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48: 3987-3990.
- [24] 杨峥. 磁性负载型超强酸的制备及对和丰次烟煤的催化加氢转化[D]. 徐州：中国矿业大学，2019.
原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/180004.html>