

生物质转化技术研究进展

赵美霞^{1,2}, 田新强¹, 杨虎威¹

(1.江苏建筑职业技术学院, 江苏徐州221116; 2.江苏建筑节能与建造技术协同创新中心, 江苏徐州221116)

摘要：综述了生物质转化技术的研究进展，分析了各转化技术存在的问题，提出了生物质逐级转化技术获取高附加值化学品的设想，并对以后的研究工作进行了展望。

生物质能源是将“能源”“环保”与“三农”高度融合的可再生能源，具有资源丰富、产能巨大和零碳排放等优点。我国是世界第二大能源消费国，同时又是人口众多的农业大国，更加重视生物质能源的发展。相对于传统化石能源，生物质在地球上储量丰富，分布面积广，种类多，通过开发生物质定向高效转化技术，可产生高质量液体燃料和高值化学品，对形成生物质高附加值利用的产业链具有重大的现实意义[1,2]。

本文系统综述了国内外生物质转化技术的研究进展，在此基础上提出了逐级定向转化来实现生物质不同组分的选择性转化，以期对生物质高附加值利用的产业链提供理论依据。

1 生物质利用技术现状

目前，对生物质资源的利用研究主要有生物转化、热化学转化和催化转化等。

1.1 生物化学转化

生物化学转化是生物质降解转化的过程，一般分为水解发酵和发酵，分别生产乙醇和甲烷。沼气发酵是生物质在一定温度、湿度和酸碱度条件下，在厌氧环境中，经过沼气菌群发酵生成沼气等的过程，可提供的能源形式为沼气。利用生物发酵技术可以把生物质中纤维素与半纤维素成分转化为乙醇，制取生物燃料，但该过程转化条件苛刻，成本低，转化率不高[3]。

1.2 热化学转化

热化学转化主要

包括气化、热解和液化。气化

是热解的一种形式，在高温条件下将原料转换成 CO_2 、 CO 、 H_2 、 CH_4 和 N_2

等气体。研究表明[4,5]，生物质在500~600℃的热解，产物中液体油收率高。生物质液化是生物质在高温高压等条件下将固态的有机大分子转化为液态的小分子的过程，主要包括3个阶段：生物质的宏观物理结构在高温高压下被溶剂破坏，分解为大分子化合物；将大分子有机物液化，使之溶解于反应介质中；大分子有机物在高温高压条件下解聚为小分子有机物。Antal等[6]研究发现木质素热裂解可生成芳香族化合物和轻质气体等，但产物收率较低。李建芬[7]将生物质通过快速热解转化成生物油，然后进行催化提质，但产物选择性不高。

1.3 催化转化

催化剂在生物质转化过程中可降低反应条件，并加快反应速率，缩短反应时间，同时提高转化收率，改善生物油品

质。

生物质转

过程中常用的催化剂

包括均相催化剂（酸和碱）和非均相

催化剂（负载型催化剂）。王震亚[8]采用 K_2CO_3

对白松进行催化裂解，发现其对生物质主裂解及二次裂解均有显著影响，可有效提高生物油中多环芳烃、苯酚类等的含量。Misson等[9]使用 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 H_2O_2

对空棕榈壳进行催化转化。结果表明，三种碱液对空棕榈壳中的木质素有较好的催化降解效果。上述均相碱催化剂具有催化效率高和催化剂易得等优点，但环境污染严重、回收困难，不利于工业化推广。

酸性催化剂可以高收率和高选择性地获取含氧液体燃料和以苯酚衍生物为主的含氧有机化学品，因此酸性催化剂得

到众多研究者的关注。Frederick等[10]研究发现 $ZnCl_2$

对苯基苯基醚和二苯醚等生物质模型化合物具有较好的催化效果。王梦亮等[11]用浓硫酸、浓盐酸、浓盐酸/苯酚、浓硫酸/苯酚和磷酸/苯酚等催化剂分别对麦草秸秆纤维催化转化，结果表明在浓硫酸/苯酚的混合催化体系中的催化效果最好。

上述均相酸性催化剂尽管具有催化效果好和活性高等优点，但对反应设备有很强的腐蚀性，因此在实际应用中受到限制。开发活性强、环境友好的负载型酸催化剂是当前生物质转化技术的研究热点之一。陈云平等[12]考察了负载型超强酸催化剂对木质素的催化解聚，发现该催化剂对木质素中桥键的断裂有较好的催化活性。Wang等[13]用固体超强酸选择性催化裂解纤维素制备左旋葡萄糖酮，在335℃，纤维素与固体超强酸质量比达到1:1条件下，得到了最大产率的左旋

葡萄糖酮。2018年，Yue

等[14]在超声辐射下通过浸渍法制备的负载型超

强酸可以在300℃和 H_2 等条件下完全催化苯基苯基醚和二苯醚中碳氧桥键断裂，选择性地生成裂解产物。

综上所述，国内外关于生物质转化技术开展的研究，大多在高温、高氢压等苛刻条件下进行，且产物选择性低；生物质催化转化所用均相催化剂存在环境污染严重、回收困难等缺点；非均相催化剂反应后催化剂与固体残渣混在一起，不利于回收使用。

2通过超临界醇解和催化转化实现生物质逐级转化

超临界转化作为一直加压液化方法在生物质转化技术研究方面都有一定的应用。由于超临界流体在反应体系中渗透性和溶解性更强，促进反应更彻底。甲醇、乙醇及异丙醇等溶剂在超临界状态下对生物质的可溶性剧增，有效提高生物质的解聚效率。此外，基于生物质有机大分子含有大量的碳-氧桥键等化学键的结构特点，在超临界醇解过程中通过合适的催化反应选择性地切断生物质中的碳-

氧桥键获取高附加值含氧有机化学品对于生物质的定向解聚和后续的高效利用至关重要。

3展望

生物质作为一种重要的可再生资源，对其进行温和和定向高效转化，尽可能将生物质中绝大部分有机质转化为高值有机化合物，对发展我国生物质绿色高效的转化工艺具有重要意义。当前采用生物质热裂解技术，选择合适的预处理方法和催化剂，将生物质资源向化学品方向转化，已经取得一定的研究成果，但要达到工业化应用水平还需要解决如下几个问题：生物质转化条件苛刻，需要高温，高氢压的反应条件；生物质转化技术存在的另一难题是催化剂稳定性差，且反应后不易回收；生物质转化产物选择性不高，高值化学品产物收率低。

参考文献：

[1]王庆,王英勇,郭向云.生物形态的高性能材料[J].化学进展,2007,19(7-8):1217-1222.

[2]陈羲,韩志群,孔繁华,等.生物质能源的开发与利用[J].化学进展,2007,19(7-8):1091-1097.

[3]张齐生,周建斌,屈永标.农林生物质的低效无公害资源

化利用[J]. 林产工业,2009,36(1):3-8 .

[4]赖艳华,吕明新,马春元,等. 秸秆类生物质热解特性及其动力学研究[J]. 太阳能学报,2002,23(2):203-206 .

[5]廖艳芬,王树荣,骆仲浚,等. 纤维素快速热裂解试验研究及分析[J]. 浙江大学学报,2003,37(5):582-587 .

[6]Antal MJ, Varhegyi G. Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge[J]. Industrial & Engineering Chemistry research, 1995, 34(3):703-717.

[7]李建芬. 生物质催化热解和气化的应用基础研究[D]武汉:华中科技大学博士学位论文,2007 .

[8]王震亚. 碱金属和碱土金属催化剂对白松裂解的影响[D]. 上海:华东理工大学硕士学位论文,2009 .

[9]Misson M, Haron R, Kamaroddin M F A, et al. Pretreatment of empty palm fruit bunch for production of chemicals via catalytic pyrolysis[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(11): 2867-2873 .

[10]Frederick TJ, Bell AT. Cleavage of diarylmethanes in the presence of zinc halides[J]. Journal of Catalysis, 1984, 87(1):196-209.

[11]王梦亮,王华,常如波,等. 纤维素类废弃物的热化学催化液化试验研究[J]. 中国环境科学,2004,24(4):469-473.

[12]陈云平,方润,程贤甦. 固体超强酸催化降解木质素的研究[J]. 纤维素科学与技术,2008,16(3):9-13 .

[13]Wang Z, Shui H, Lei Z, et al. Study of the preasphaltenes of coal liquefaction and its hydro-conversion kinetics catalyzed by $\text{SO}_2-4/\text{ZrO}_2$ [J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92 (10):1830-1835.

[14]Yue X M, Wei X Y, Sun B, et al. A new solid acid for specifically cleaving the car-calk bond in di(1-naphthyl)methane [J]. Applied Catalysis A: General, 2012(425-426):79-84.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/189891.html>