预处理技术在生物质热化学转化中的应用

刘华敏[1]，马明国[2]，刘玉兰[1]

(1．河南工业大学粮油食品学院郑州450001；2．北京林业大学林木生物质化学北京市重点实验室北京100083)

摘要：随着化石燃料的不断消耗和气候的变化，生物质能作为一种可再生能源越来越受到关注。生物质可以通过生物法和热化学法转化成有用的燃料，热化学转化技术因其可以将生物质高效地转化生成气体、液体和固体燃料使其占有主导地位。对生物质进行预处理可以改变其物理化学特性，并且这些改变影响着后期热化学转化生物质产品的品质和收率。

本文综述了生物质预处理技术在热化学转化技术方面的应用进展。对生物质进行烘焙预处理改变其可磨性，疏水性。生物质热裂解之前对原料进行脱灰分减少了生物质中的灰分，改变了生物质热裂解液化的产品分布。预处理液化相对直接高压液化生物油收率大大提高，同时最优化反应温度也大大降低。

1引言

在最近几十年内，随着化石能源的不断消耗和温室气体对环境的影响，新型可再生能源的开发成为世界研究的热点。新型可再生能源主要包括太阳能、风能、水能、地热能和生物质能等，其中，生物质能作为一个重要的新型能源，约占世界总能源的10%左右。生物质可以通过生物化学和热化学技术将其转化成为有用的燃料和化学品，其中热化学方法相对于生物化学法转化生物质更有效，转化率更高。木质纤维素主要是由纤维素、半纤维素和木质素组成。其中纤维素含量在38%～50%之间，半纤维素含量在23%～32%之间，木质素含量在10%～25%之间。

其结构主要是碳水聚合物与木质素靠氢键和共价键紧密地连接在一起。纤维素微纤维是通过β-1，4葡聚糖链和氢键连接的半结晶阵列的大分子结构。半纤维素的特征是线性聚合物，他们通过与其他糖侧链取代，防止结晶结构的形成。木质素由三种基本结构单元通过醚键和C—C键连接在一起形成三维网状结构，存在于生物质的细胞壁结构中。目前纤维素酶解制乙醇是一个典型的生物转化生物质的方法，其主要过程是通过酶降解木质纤维素转化成单糖再发酵生产乙醇。

生物质中的半纤维素-木质素复杂结构和结晶纤维素结构是阻止木质纤维素水解的主要障碍。所以，为了获得高的糖转化率，很多研究都集中在通过对木质纤维素进行预处理以提高酶与纤维素的接触，提高酶解效率。预处理技术已发展成为酶解纤维发酵乙醇的必要手段，其主要目的就是通过预处理破坏半纤维素-木质素复杂结构，降低纤维素的结晶性，增加其多孔性以提高酶解效率。热化学转化生物质的方法主要包括气化、热裂解和液化。

早期人们认为预处理技术在生物质热化学转化前并不是必要步骤，然而，近几年来，研究发现热化学转化之前对生物质进行适当的预处理可以提高和改善转化产品的收率和品质，同时也产生了一些新技术和新工艺。因此，本文主要是对近几年预处理技术在热化学转化生物质中的应用进展进行综述。

2生物质预处理的主要方法

生物质预处理技术在纤维素酶解发酵生产乙醇过程中应用最为广泛，所以生物质预处理技术在此过程中的发展也最广泛。一般生物质预处理可以分为三种不同的方法，包括物理法、生物法和化学法。

物理法预处理主要是通过机械粉碎和加热手段对生物质进行处理，生物质在此过程中被加热到较高的温度。虽然这个处理过程简单，但是较高的能耗使物理法预处理很难进行商业化应用。生物预处理是利用微生物降解生物质使其释放出可以供酶糖化过程中接触的位点，关于生物质预处理的机理及其可行性已经有了报道。

然而，生物预处理所需要的时间比较长，且处理后的水解率相对较低。化学法预处理是相对比较成功的一种方法，化学法主要包括酸法(盐酸和硫酸)和碱法(氢氧化钙和氢氧化钠)。其中，酸法预处理相对碱法更能有效地转化木质纤维素。在酸预处理过程中，各种预处理参数对总的发酵糖转化浓度有重要的影响，这些参数包括处理时间、处理温度和酸浓度。

目前，最具有应用前景的是稀酸预处理、热水预处理和碱预处理。经过预处理生物质的三大成分都发生了一些变化。稀酸预处理可以很好地解除木质纤维素对酶解的阻碍，目前已在针叶材、阔叶材、草本类和农业废弃残渣中广泛应

用。稀酸预处理条件一般是在温度为120至210°C，酸浓度小于4%，反应时间在几秒至一个小时不等。稀酸法可以高效地降解半纤维素，使酶解纤维素糖的转化率有很大的提高。

然而，稀酸预处理仍然是生物质转化燃料中成本最高的步骤，这些成本主要包括添加酸、特殊的耐酸反应器和酸中和步骤方面的费用。稀酸预处理增加酶解糖化纤维素的主要原因是因为酸水解了生物质中的半纤维素，并破坏了木质素的结构。半纤维素主要是木糖、甘露糖、阿拉伯糖和半乳糖，在低的酸浓度下半纤维素主要降解为单糖。虽然稀酸预处理可以有效地将聚糖转化成为单糖，但是在预处理过程中也会生成大量的副产物如糠醛、甲酸、乙酸和糖醛酸。在酸预处理过程中，纤维素也受到了影响而降解。纤维素在酸预处理过程中降解主要是酸催化和热加速链断裂机理。

酸处理过程中纤维素断裂主要发生在结晶区和非结晶区，酸水解过程中纤维素降解分成两个步骤：最初的非结晶区的快速降解和最后的结晶区慢速降解。同样，在纤维素降解过程中也会生成一些副产物，如5-羟甲基糠醛、乙酰丙酸和甲酸。这些副产物会在后期的发酵过程中对发酵产生抑制作用。弱酸副产物阻碍后期发酵制乙醇的主要原因是由于弱酸的解偶联和阴离子的积累阻碍了细胞的生长。糠醛和羟甲基糠醛可以通过降低酶的生物活性，打破DNA破坏微生物细胞的生长，抑制蛋白质和RNA的合成。酸预处理过程中部分副产物的产生机理如图1所示。

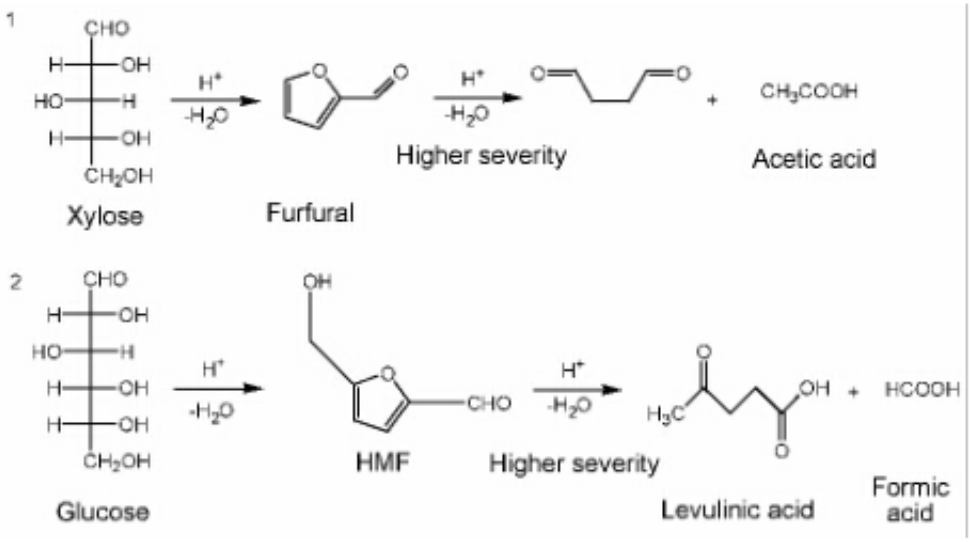

图 1　酸预处理过程中部分副产物的形成机理[11]

Fig. 1　Mechanisms of the formation of byproducts in pretreatment[11]

水热法预处理中水的状态可分为液态和气态，主要包括高压热水预处理和蒸气爆破预处理。热水预处理具有不需要催化剂、不需要特殊反应器和预处理前对生物质颗粒要求不大的优点。高压热水法很早就应用到生物质预处理过程中，木质纤维素在一定压力和一定温度作用下进行预处理。在高压热水作用下，热水可以渗透到木质纤维素内部，高温热水呈现出弱酸性并提供水合氢离子，从而引起半纤维素与纤维素的降解，最后又形成了其他酸(如乙酸和糖醛酸)，这些酸又作为一种催化剂对碳水化合物进行分解。预处理降解部分纤维素，并将半纤维素移去，从而消除其对半纤维素酶的空间阻碍，增加了酶解效率。

半纤维素与部分木质素在180°C时一起在热水中溶解，而且随着反应温度和时间的增大溶解下来的更多。Yu等研究了纤维素在水中降解的行为，发现纤维素的非结晶区的糖苷键在热水中断裂的最低温度为150°C，而结晶区降解的最低温度是180°C。热水预处理的另一种重要方法就是蒸气爆破法，该方法可以弱化木质纤维素的结构，从而增加其化学与生物可降解性。

一般生物质在热水温度为160～260°C(压力为0.69～4.83MPa)条件下停留几秒或几分钟之后释放压力使其变成常压。在蒸气爆破过程中，蒸气穿透细胞结构，高温引起半纤维素和木质素的转移，从而提高纤维素的消化率。碱预处理是除稀酸法预处理之外的另一重要化学预处理方法。碱预处理根据其使用的化学品不同可以分成为两类：一类是利用氢氧化钠和氢氧化钙，另一类就是利用氨。

影响碱预处理效果的因素主要有预处理温度、预处理时间和碱加入量。通过碱预处理，半纤维素显著地溶解到溶液中，但是相对于稀酸法，半纤维素的溶解较小。半纤维素通过酯键与木质素相连接，碱处理后酯链断裂，其过程机理如图2所示。氢氧化钠和氢氧化钙预处理使半纤维素的分子量变小，对纤维素有着溶胀作用，这些变化使得纤维素与酶的接触变大，利于酶解糖化。

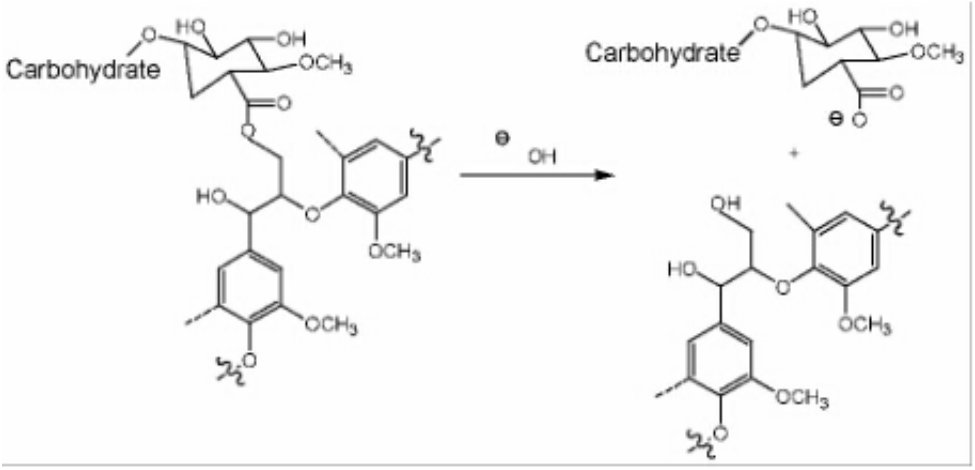

图2　木质素与碳水化合物在碱处理条件下断裂机理[23,24]

Fig. 2　Saponification of lignin-carbohydrate complex with alkali[23,24]

3预处理和生物质热化学转化

热化学转化生物质的主要方法有气化和热裂解液化。气体的目标产品主要是可燃性气体，在气化生物质过程中应避免焦炭焦油等副产品的生成，因为这些副产物的分离和处理比较困难。而热裂解的目标产品主要是液体生物油，制备生物油的方法又可以分成快速热裂解和高压溶剂液化。快速热裂解生物质是在高温(400～1000°C)下，在大气或其他气体氛围下快速加热并快速降温冷凝制备生物油。

而高压溶剂液化由于溶剂的参于使其反应温度相对下降，且其与快速热裂解相比有以下优点：(1)溶剂的存在稀释了液化产品的浓度而减少了交叉反应；(2)相对于快速热裂解液化其反应温度较低(低的能耗)。气化、热裂解液化和高压溶剂液化之间各有优点，气化和热裂解液化不需要高压，但是生物质需要干燥除去水分；高压溶剂液化可以避免焦炭和焦油的生成，且此过程中不需要对原料进行干燥处理。

由于热化学转化生物质的反应条件相对于生物法转化要高，所以预处理技术并不是热化学转化生物质制备可燃性气体和生物油的必要步骤。然而，近几年有很多研究者将预处理技术与生物质热化学转化相结合，用来改善生物质的性质并提高转化产品的收率和性质，发展了很多新工艺，本文以下针对预处理与这三种热转化技术结合方面的研究进行综述。

3.1烘焙预处理与生物质气化

气化是目前将生物质转化为电力、燃料和化学品的一种比较重要的技术。在气化过程中，生物质在高温下(900°C)，在空气、氧气或者蒸汽氛围下产生
气体产品。这些气体的主要成分有CO、H_2、CO_2、CH_4、H_2O和N_2
。这些气体可以在催化剂的作用下合成多种生物燃料，如费托碳氢化合物和甲醇等。曾经研究证明，生物质转化成为燃料的整个链条中最有效的手段就是气化。从节能和环保的角度来看，最重要的是找到一个能与煤气化效率相当的生物质。

而且，生物质气化过程中也会出现一些问题影响着气化后的燃料性质。虽然生物质能是洁净能源，而且氮、硫和灰

分含量低，但是其热不稳定，在气化过程中会形成焦油，这些焦油容易在下游设备引起管道堵塞。另外，生物质的能量密度很低，典型的木材生物质的热值大约为18MJ/Kg；生物质的亲水性高，水分含量大，氧含量高，其在燃烧利用过程中会产生大量的烟雾。

研究表明，气化煤所得到的燃料O/C比值低，而气化生物质得到的燃料O/C比值高。这就造成生物质在气化过程中不能充分利用；另外生物质在气化过程中的最优化温度相对较低，只有700°C，然而实际应用过程中气化的温度要更高，造成了生物质在气化反应器内过氧化。在气化反应器内高氧含量的生物燃料是不理想的。另外，在生物质进行气化前也需要对其进行粉碎处理，由于其可磨性较差，在磨碎处理过程中会需要消耗大量的能量。因此，为了改善生物质在气化之前的低能量密度和堆积密度，降低其氧含量，提高其可磨性，对生物质进行一定的预处理可以解决气化过程中的一些技术问题，同时也能改善气化产品的质量。

普通的干燥技术只能干燥出生物质中大约10%的水分，而且干燥也不能改变生物质的一些特性(如低能量密度和堆积密度、高的氧含量和可磨性)。烘焙预处理是指在常压下低温热解，具体是以低于50°C/min的加热速度，并根据生物质的类型加热至200～300°C之间，并停留一段时间。在此过程中，生物质在缺氧条件下，生成了大量的均匀的低含水量和高热值的固体产物，同时生成一定量的冷凝液体和非冷凝气体。生物质烘焙预处理具有以下优点：

(1)通过烘焙预处理得到的固体具有较高的热值，且具有疏水性；

(2)大大增强了生物质的可磨性，经过烘焙预处理后的固体颗粒进行磨碎所需要的能量只占未处理生物质磨碎到同种程度时所需能量的1/3～1/7；

(3)烘焙预处理后得到的固体物孔隙率高，在燃烧和气化过程中更容易反应。

3.1.1烘焙机理

木质纤维素中的木质素基本包住了细胞壁多糖，形成了可以抗酶攻击的复合物。木质纤维素的结构可以通过微商热重法(DTG)来研究。

其主要是利用三大成分在生物质中内在差异，通过区别生物质损失强度的分布来研究其变化。经研究，半纤维素一般会在150～350°C范围内降解；纤维素降解温度范围是275～350°C；木质素的特点就是在250～500°C范围内逐渐分解。

在烘焙过程中，生物质热分解聚合物/细胞壁结构导致了许多反应发生。烘焙机理的过程如图3。在烘焙过程中，温度是影响生物质降解的一个重要影响因素。在此过程中，生物质发生了两个过程，一个是普通的干燥过程，另一个就是烘焙过程。生物质在110°C之前主要是干燥赶走水分，而随着温度的不断升高，生物质开始进入烘焙阶段，这时生物质中的聚合物结构发生了变化。

在低烘焙温度下，先是半纤维素结构发生变化，发生有限的脱挥发组分和碳化；同时，纤维素和木质素的结构发生了很小的变化。在反应温度为200～300°C之间，半纤维素被广泛地热解碳化；而纤维素与木质素结构只发生了有限的脱挥发分作用和碳化。Rousset等研究了烘焙对生物质结构性质的影响，发现在230°C发生了很小的失重率，主要是由于半纤维素的降解，在反应温度达到260°C以后，半纤维素发生剧烈的分解，同时木质素发生少量的降解。从图中可以看出，半纤维素的降解与碳化发生在很窄的温度范围内，而纤维素与木质素发生在很宽的温度范围内。

影响生物质聚合物降解的另一个重要参数是烘焙时间，在烘焙过程中，存在过渡期。比如，由于半纤维素相对于木质素与纤维素的反应活性高和降解温度范围窄，在降解过程向脱挥发分作用的过渡期时间短。半纤维素是生物质中最具有反应活性的聚合物，它在烘焙过程中质量损失显著。相对于烘焙温度而言，烘焙时间对生物质失重降解影响较小。

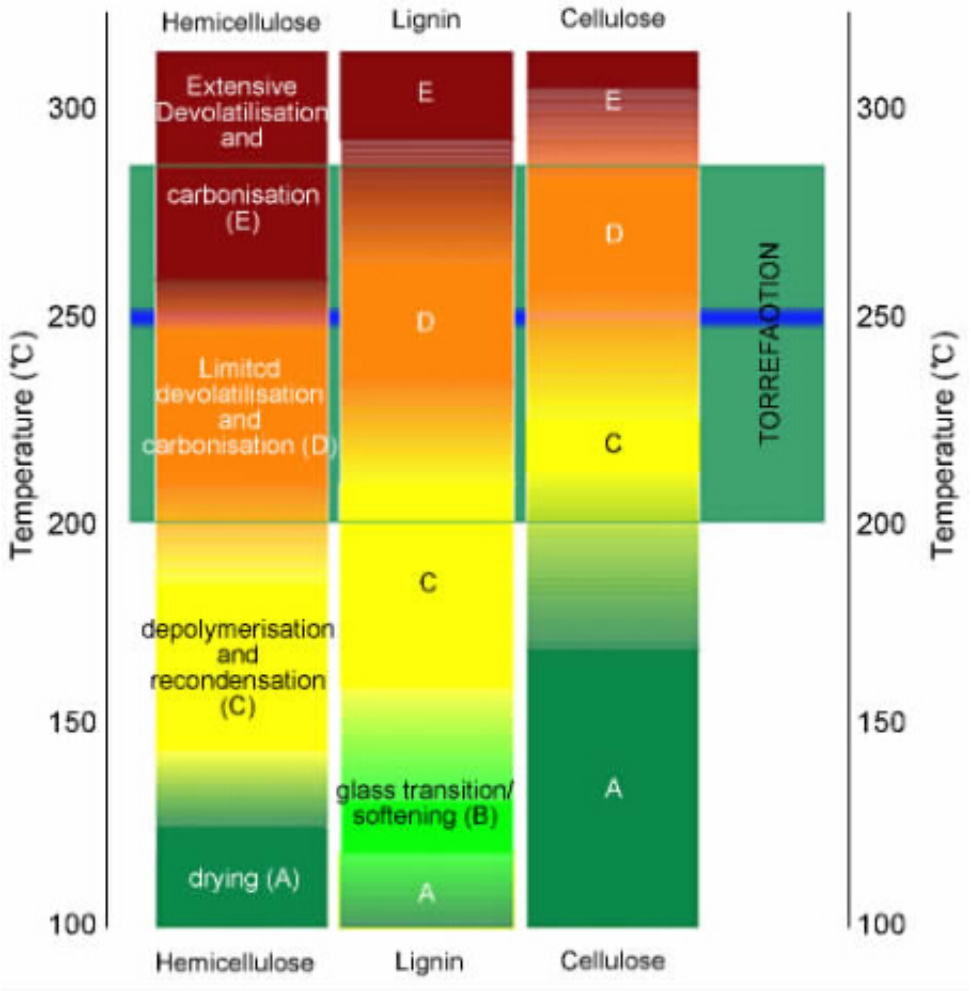

图 3　生物质在烘焙过程中的分解过程[47,48]

Fig. 3　Decomposition regimes of biomass during thermal treatment[47,48]

在烘焙过程中产生的主要反应产物如图4所示。在烘焙过程中的气体包括冷凝气和非冷凝气，烘焙温度越高，在烘焙过程中产生的挥发物气体的燃烧热越高。生物质通过一个完整的脱挥发分作用后，最后剩下的固体产物通常叫做烘焙生物质或者焦炭。生物质可燃性质的改进使其成为有吸引力的固体燃料用来直接燃烧或者用于气化。而且，生物质的可磨性得到改进，有利于造粒，这些也有利于贮存、运输、气化和生物质与煤共燃烧。

在烘焙过程中，生物质经过了一系列的分解反应，导致在释放的气体产品中包括挥发性有机化合物。在烘焙过程中，特别是C、H、O成分也发生了变化，因为其氢和氧含量的不断流失使其H/C或者O/C比值变低。生物质聚合物在烘焙过程中发生降解，破坏其羟基(OH)，使其无法与水形成氢键，从而阻止其吸收水分的倾向，导致生物质形成非极性的疏水性分子结构。

3.1.2烘焙对生物质气化的影响

烘焙是用来提高生物质气化得到高品质燃料的一个主要预处理技术。烘焙后的生物质也可以直接作为一种新能源进行燃烧。Prins等研究了烘焙与不同系统进行结合建立更有效的生物质气化系统的可能性：循环流化床气化木材、木材烘焙及烘焙循环流化床气化和木材烘焙与气流床集成。结合生物质气化与烘焙技术的主要思想就是将气化过程中产生的热以蒸气的形式再利用到烘焙过程中。气化之前对生物质先进行烘焙的优点可以从这三个不同系统的对比看出(如图5所示)。

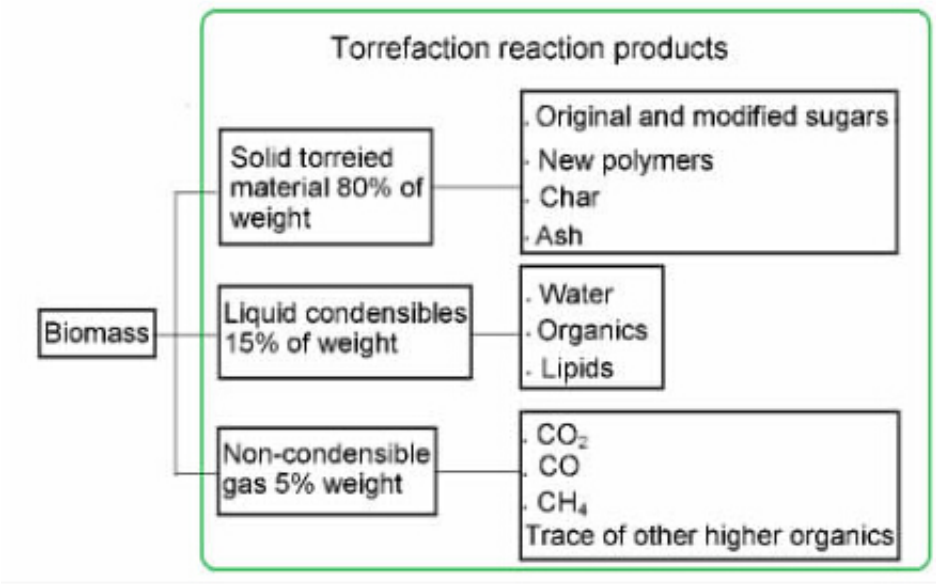

图 4　生物质烘焙过程中的主要反应产物[33,46,49]

Fig. 4　Products formed during torrefaction process[33,46,49]

图5A所示没有对木材进行烘焙的循环流化床气化木材系统，它的操作温度低于1000°C，以空气作为介质，避免了灰分软化和熔化问题。蒸气发生器输出温度为280°C，压力是45bar。图5B所示生物质烘焙与循环流化床气化木材结合的气化系统，本系统中挥发产品不能用来燃烧，酸性水可以冷凝，而非冷凝气可以燃烧。图5C所示生物质烘焙与吹入氧气气流床集成系统。在此系统中，生物质被加热到很高的温度。在高的温度下挥发物会分解生成一氧化碳和氢气。根据Prins等的描述，此方法避免了有机物质的丢失，因为所有的产品被有效地集成在了气化系统中，贡献于合成气的生产。烘焙及气化一体化相对于单机气化具有较高的效率。

烘焙融入气化过程中，可以使干燥后的固体物在气化器中具有更高的效率。Prins等研究表明生物质中低的O/C比值在气化过程中可以得到更高的气化效率。烘焙是一个可以降低生物质中O/C比值的简单手段，也可以降低后期磨碎处理的能量消耗。Prins等也研究了落叶松、柳树和草类在不同烘焙温度和烘焙时间对产品分布的影响，表1列出了木材在不同烘焙条件下的元素成分分布，从表中可以看出，烘焙降低了H/C和O/C比值，从而会导致烘焙后的固体物具有更高的热值。其相对灰分要比烘焙前的高。

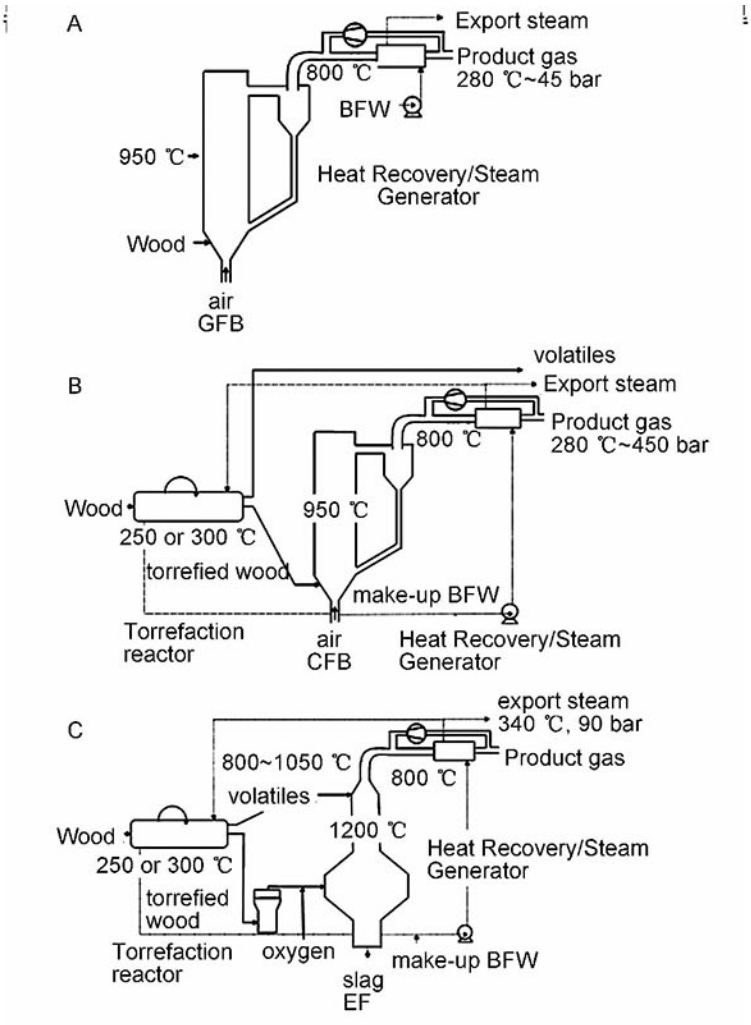

图 5　三种气化方案简图：(A) 循环注流化床气化木材系统，(B) 木材烘焙与循环注流化床气化系统，(C) 木材烘焙与气流床集成系统 [33]

Fig. 5　Gasification process schemes: (A) CFB gasification of wood; (B) wood torrefaction and CFB gasification of torrefied wood and (C) wood torrefaction integrated with EF gasification of torrefied wood [33]

表 1　木材烘焙前后元素成分与热值的变化 [54]

Table 1　Composition of wood and torrefied wood [54]

	wood	torrefied wood (250°C, 30 min)	torrefied wood (300°C, 10 min)
carbon	47.2%	51.3%	55.8%
hydrogen	6.1%	5.9%	5.6%
oxygen	45.1%	40.9%	36.3%
nitrogen	0.3%	0.4%	0.5%
ash	1.3%	1.5%	1.9%
LHV (MJ/kg)	17.6	19.4	21

Couhert等研究了桦木通过烘焙后在气流床反应器中气化。研究发现通过烘焙后O/C比值降低，得图5三种气化方案简图：(A)循环注流化床气化木材系统，(B)木材烘焙与循环注流化床气化系统，(C)木材烘焙与气流床集成系统到的气化合成气质量有所提高。烘焙提高了合成气中氢含量(提高了7%)和一氧化碳量(提高了20%)，而二氧化碳的含量与未处理过的原料气化得到的合成气中二氧化碳量基本相同。Deng等研究了结合烘焙后的农业残余物与煤在氧流床气化炉中共气化。此系统的优点是烘焙与气化器靠近，使得烘焙得到的气体用于热解过程中作为能量来源成为可能，烘焙与煤浆混合，改进湿生物质的气化也成为可能。

3.1.3烘焙的经济潜能

为了分析烘焙过程中的详细收益，影响过程中的每一个步骤价值链都应讨论。整个过程包括运输、储存、碳中和和生产。在烘焙过程中产生的高能量密度和干质量的产品都会使运输和造粒过程有很好的经济效益。烘焙后的生物质的疏水性增大，可以在室外储存，所以不需要一个封闭的储物箱或者仓库，但是这个问题上还需要进一步的研究。然而，应该指出的是，在干燥的气候条件下，木屑可以在室外存储。在储存过程中损失的相对燃料并不为人所注意，但是其在室外储存中损失是很高的。

利用烘焙后的生物质的主要收益来自于烘焙后的生物质具有高的能量含量、低的氧含量和低的水分含量。烘焙后的生物质作为燃烧、气化和燃料的进一步加工应用要优于原料生物质，相对于其他步骤增加的转化和利用率所节约的成本是显著的。烘焙过的生物质用于固体燃料直接燃烧具有很大的优越性，特别是与煤共燃烧时，其较高的能量密度与煤的特性相似。

生物质烘焙处理后用于气化时，可以显著地改善合成气的品质，例如可以增加氢气和一氧化碳的量，同时也可以增加其在整个气化过程中的效率。烘焙与造粒相结合可以得到较低生产成本的燃料，与生物质不经烘焙直接单独造粒相比，可以节约4%至16%的能量成本。Zwart等研究认为烘焙是最有成本效益的方案之一，原料的集中处理，可减少整体成本。根据Stelt等的研究，烘焙步骤在生物质能利用链上代表了一个额外的操作单元，随之会带来资本和运营成本的增加。然而，烘焙为后期节省出来的开支会抵消这些额外投资。最近，荷兰能源研究中心对其一个烘焙技术进行评估表明，一个独立的年产75吨的工厂的总投资成本在6.1～7.3兆欧。

这个评价假设木材原料是湿的软的。这个过程包括生物质传统鼓风干燥设备，荷兰能源研究中心的烘焙技术，传统的粉磨设备和制粒机。在干燥过程前没有原料的削切预处理。生物质中的水分含量是影响烘焙最重要的参数之一，因为它决定了过程中的能量输入。Zwart等比较研究了烘焙预处理与其他预处理用于气流床和费托合成过程生产液体燃料。其主要结论是，烘焙预处理显著提高了合成运输燃料的经济可行性，通过研究发现烘焙预处理要胜过不进行烘焙预处理直接快速热解和传统的制粒。

通过研究十种不同生物质转化生物质生产液体燃料的工艺路线评估，可以看出烘焙预处理技术最有吸引力。烘焙预处理所增加的额外投资小于相关物流成本的降低。Uslu等通过研究不同预处理技术对国际上生物能源供应链物流的影响也证明了以上观点。研究表明，烘焙预处理是一个非常有前途的技术，它可以最大限度地降低物流成本和长途生物能源运输的使用成本。

3.2预处理与生物质热裂解

许多研究者研究了木质纤维素的三大主要成分和天然木质纤维素的热解行为。研究表明，热解液化过程中纤维素最适合转化和生产高产率的芳烃；相比之下，木质素的热稳定性要高，在热裂解过程中产生的芳香族化合物较低；木材原料在热裂解转化生物油过程中产生的芳烃产率低。纤维素热裂解更容易得到较高收率的生物油，而半纤维素和灰分含量高的生物质得到的热解油的品质较差，更适合气化。

这可能是因为天然木质纤维素中的植物细胞壁中的木质素包围着碳水化合物，这可能会影响在催化热裂解液化过程中纤维素与半纤维素的转化。预处理可以降解木质素并打破纤维素的结晶结构，从而使生物质更容易热解，这样利于建立高效益和环境友好型的热裂解液化过程。目前与热裂解液化制备生物油过程相结合的预处理方法主要有脱灰分和通过生化方法降解木质素和半纤维素。

3.2.1脱灰分预处理

虽然木质纤维素中的灰分含量并不大，但是盐和金属离子在热裂解生物质过程中起到了重要作用。不同的生物质原料其灰分含量是不一样的，一般来说，木材类生物质中的灰分比农业类秸秆生物质中的灰分低，脱灰分的方法主要是水洗和酸洗。

水洗脱灰分处理对生物质自身的结构影响不大，但是对灰分的脱除作用很小。酸洗可以很有效地脱除生物质中的灰分，但是不同的酸和不同的木质纤维素原料都会影响脱灰分的效果。Das等分别利用水、盐酸和氢氟酸3种方法对甘蔗渣生物质进行了脱灰分处理，研究表明，这些预处理可以明显地改变后期热解液化产物的分布；通过处理可以使得生物油的最高产量提高到69%，但是酸处理会降解一部分的半纤维素与纤维素，使最终得到的生物油黏度变大，并且该工艺涉及到后续废水的处理，会增加生产过程中的成本，所以其经济性还需要进一步的研究。

Tan等利用硫酸、盐酸和磷酸处理脱除生物质中灰分，并考查了其对热裂解液化稻壳的影响。研究表明，通过7%盐酸处理后生物油的收率从41.7%提高到了52.9%，而气体和焦炭的收率都有所下降，酸浓度对其影响最明显。经过盐酸处理后的生物质热裂解产生的气体中一氧化碳和二氧化碳收率增加。这三种酸处理对生物质热裂解液化过程的影响是不一样的，其中盐酸对后期热裂解液化生物质产物分布的影响最为明显，这主要是由于盐酸处理后K+离子的浓度最低。生物质经硫酸洗脱灰分后结构变化最大。未经过处理的白松表面(a)与经过盐酸处理后的白松表面(b)的电镜照片如图6所示，从图中可以看出盐酸处理后白松表面由平滑变得粗糙。

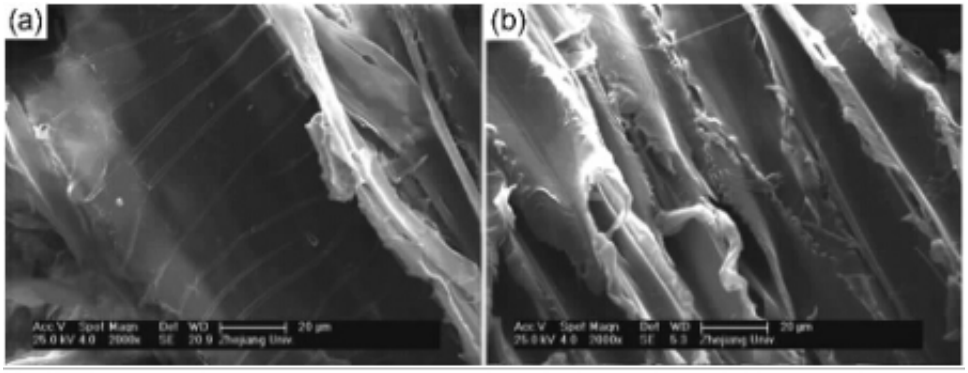

图 6　白松未进行预处理（a）与进行盐酸处理后（b）表面电镜照片[67]

Fig. 6　SEM images of white pine before（a）and after（b）HCl-washing[67]

3.2.2化学和生物预处理

由于木质纤维素三大成分相互交联在一起，不能溶解于所有溶剂，在典型的生物质热解温度下(300～500°C)难以降解。因此，在热裂解生物质之前，就通过预处理溶解木质素结构并切断生物质内部的链接成为了很有前景的转化利用生物质的手段。Misson等研究了不同的化学预处理方法对棕榈空果束催化热裂解的影响。

研究表明，使用氢氧化钠和双氧水化学预处理可以有效地降解棕榈空果束里面的木质素成分，氢氧化钠的预处理效果要优于氢氧化钙；连续加入氢氧化钠和双氧水进行预处理几乎可以100%地除去棕榈空果束中的木质素；随着木质素的脱除，生物油中酚类和烃类化合物增多；在热裂解过程中，加入Al-MCM-41催化剂热裂解得到的生物油中几乎不含酸，苯酚的浓度大大提高，从而使生物油可以方便处理，有利于进一步的使用。

快速热裂解之前的预处理技术可以改变生物质的结构和化学成分，导致生物质热分解机理发生变化，从而使其更容易释放糖。这些生物油化学和物理性质的变化为其能特定地应用在某方面存在潜能。

Johnson等研究了热水预处理小麦秸秆对热解液化生物油成分的影响，发现在200～260°C条件下预处理后对后期热解生物油的化学成分影响很大，其中乙酸的量大幅减少，糖和呋喃类化合物增加，高压热水预处理生物质可以作为一种重整生物质热裂解生物油的有效方法。

化学法预处理生物质技术需要较高的温度或是一定的压力，另外，酸和碱的使用也会给环境造成一定的污染。所以，条件温和、低能耗且无环境污染的生物预处理技术展现出了很大的优越性。Zeng等比较研究了白腐菌和褐腐菌预处理玉米秸秆的热化学特性。

研究表明白腐菌(IrpexlacteusCD2)对玉米秸秆中的木质素降解明显，而褐腐菌(FomitopsissplIMER2)对纤维素结晶区降解明显；生物预处理对热转化玉米秸秆影响明显，褐腐菌预处理可以将热解玉米秸秆生物油收率提高18.1%，而白腐菌预处理可以使生物油提高8%。白腐菌对玉米秸秆预处理后，经催化热裂解后的芳烃类产品量增加，并可以减少焦炭的产生。

经白腐菌预处理后热裂解油增加的主要原因就是处理过程中，白腐菌可以破坏木质纤维原料的不利分解的结构，使得其在后续热分解时容易降解。图7是玉米秸秆经过白腐菌和褐腐菌预处理前后的热重分析结果，经过生物预处理后的玉米秸秆的热稳定性降低。

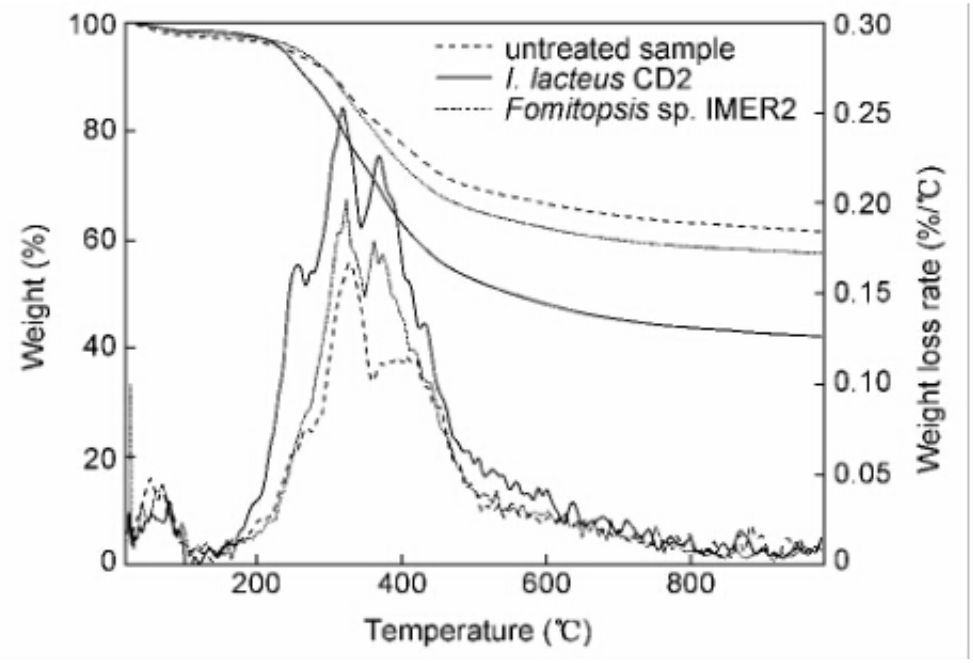

图7　白腐菌和褐腐菌预处理前后的 TG 和 DTG 曲线[74]

Fig. 7　TG and DTG curves of corn stover before and after biopretreatment[74]

3.3预处理与生物质高压溶剂液化

通过热化学方法将生物质转化生成液体生物油的另一主要方法就是高压溶剂液化。其与热裂解液化相比最主要的区别就是高压溶剂液化有溶剂的参于，也产生了一定的压力，反应过程中溶剂与生物质在高温高压反应器内接触相互反应。与热裂解液化相比，高压溶剂液化有避免他们之间的交联反应和逆反应的优点，且相对低的反应温度减小了能源的输入，降低了液化生产成本。溶剂液化的另一个优点就是可以降解水分含量高的生物质，因为一些生物质含水量高于70%以上，所以要在气化之前进行干燥处理，这将消耗大量的能源投入并需延长其气化时间。

水溶剂(热水或亚/超临界状态)作为一个“绿色”溶剂可以不需要对湿生物质进行干燥处理就可以直接液化。所以，转化制备生物油尤其对于湿生物质来说，首选的方法就是高压溶剂液化。不同溶剂对液化生物质反应有显著的影响，例如在液化煤制备液体燃料中超临界醇的使用要比水液化效果好。目前也有一些文献报道了有机溶剂液化生物质可以有效地降低重质油的粘度。木质素碳水化合物结构阻碍了生物质降解成为小分子产品。对生物质在液化前进行预处理可以破坏生物质的结构，改善其与溶剂的接触。

3.3.1预处理对生物油收率与成分的影响

目前将高压溶剂液化与预处理技术相结合的研究相对较少。近几年，作者首先开始了这方面的研究。通过酸/亚氯酸钠对玉米秸秆进行不同程度的预处理，然后再将处理前后的玉米秸秆分别在亚/超临界乙醇和热水中进行了液化研

究。

通过研究发现，酸/亚氯酸钠预处理可以提高玉米秸秆高压溶剂液化中生物油的收率，预处理前后的玉米秸秆在不同温度亚/超临界乙醇(a)和热水中液化(b)的生物油收率结果如图8。从图8a可以看出，未处理的玉米秸秆在乙醇中液化后生物油最大收率在340°C时达到了最大值是23.4%，而经过不同时间处理玉米秸秆在亚/超临界乙醇中液化的生物油最大收率在260°C时分别达到了最大值为31.4%(1.5h)和29.5%(3h)，生物油最大提高了20.8%，同时最优化反应温度从340°C降至260°C。

酸/亚氯酸钠预处理玉米秸秆对其在热水液化体系中生物油收率的影响相对乙醇溶剂液化较小，最大提高了12.6%(如图8b)，最优化反应温度从260°C降至240°C。根据研究发现，轻度预处理可以最大限度地降低玉米秸秆的失重率，而且轻度预处理可以得到最大的生物油收率，所以从节约生产成本达到最大经济效益的目的出发，轻度预处理对于高压液化是最有利的。

由于酸/亚氯酸钠预处理对环境污染相对较大，作者也利用碱法对生物质进行了预处理，然后再把预处理前后的玉米秸秆在亚/超临界乙醇中液化，研究表明，90°C碱预处理1小时的柏树粉收率为90.1%，在亚/超临界乙醇中液化后可以将生物油收率提高8.0%，预处理把最优化反应温度从280°C降至240°C。

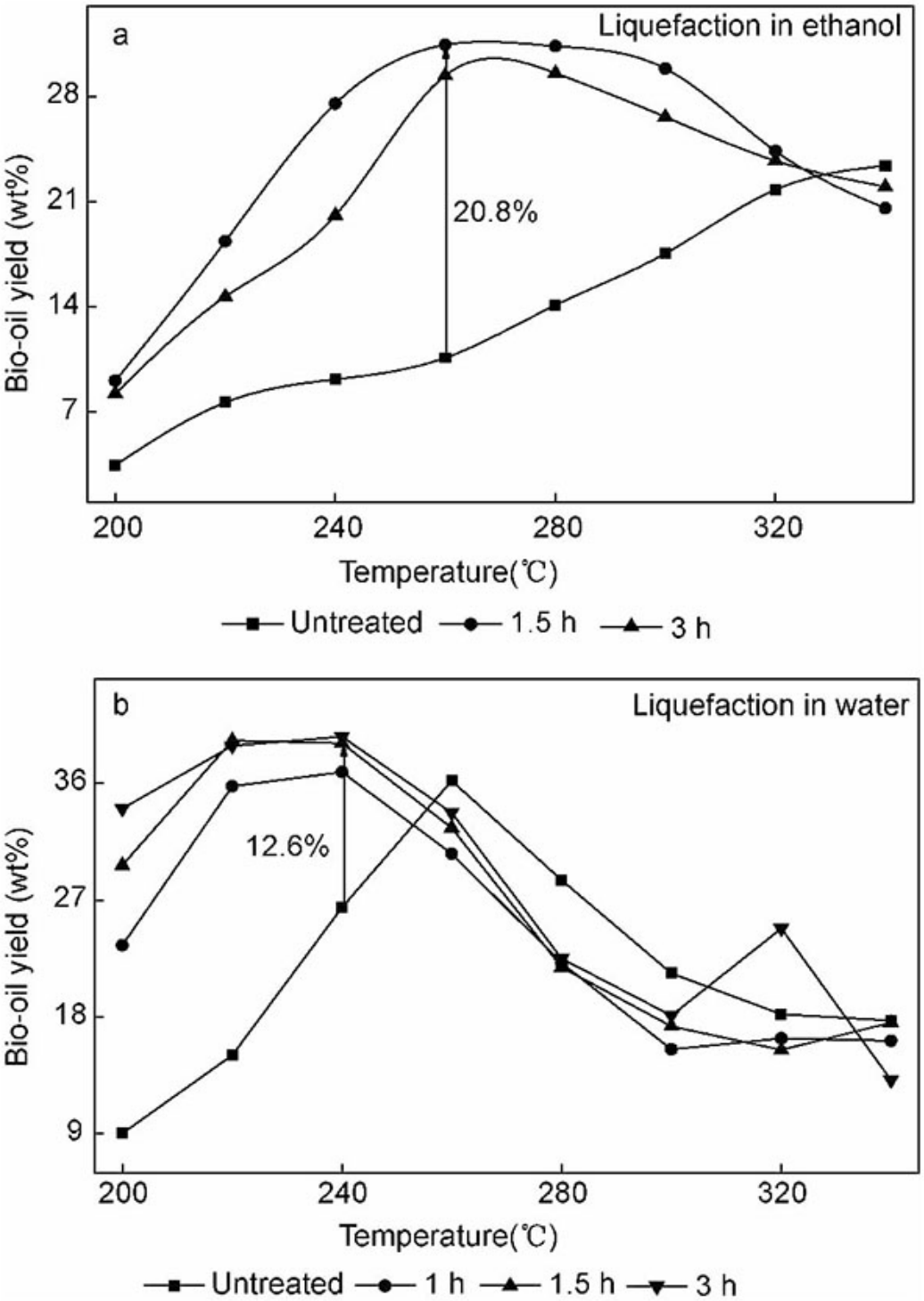

图 8　玉米秸秆预处理前后在(a)乙醇溶剂液化和(b)热水液化中生物油随温度收率变化趋势[82,83]

Fig. 8　Effect of temperature on the bio-oil yields obtained liquefaction cornstalks in ethanol (a) and water (b) before and after pretreatment[82,83]

总之，预处理应用到高压溶剂液化过程中的关键技术就是对生物质进行轻度处理，因为这样不但可以最大限度地降低前期的预处理成本，而且最后对生物油的收率也会有最大限度的提高，所以，预处理技术应用到高压溶剂液化中的新液化工艺可以定义为轻度预处理高压溶剂液化生物质技术。Shi等发展了超声波预处理液化纤维素和全组分生物质液化技术。

纤维素和全组分生物质经过超声波预处理后在热水中进行液化，通过比较发现，超声波预处理也能提高生物油收率，尤其是对纤维素进行预处理后，可以将生物油的得率提高22.1%，这主要是由于在超声波预处理过程中改变了纤维素的晶型结构。各种预处理也改变了后期生物油中的成分。酸/亚氯酸钠在处理过程中首先会作用于木质素，但也会影响到糖聚合物。

关于纤维素降解的机理有两种猜测，一种是酸/亚氯酸钠处理过程中酸对纤维素糖苷键的水解作用，另一种就是氧化降解糖聚合物。酸/亚氯酸钠处理改变了玉米秸秆的化学结构和成分含量，所以就造成了处理前后玉米秸秆液化所得生物油的成分及其含量发生了很大的变化。碱处理后的柏树粉在亚/超临界乙醇中液化后得到的生物油中糠醛、呋喃类、缩醛类化合物增多，这主要是由于样品经过脱木质素后，碳水化合物增多。

3.3.2预处理对生物质性质的影响

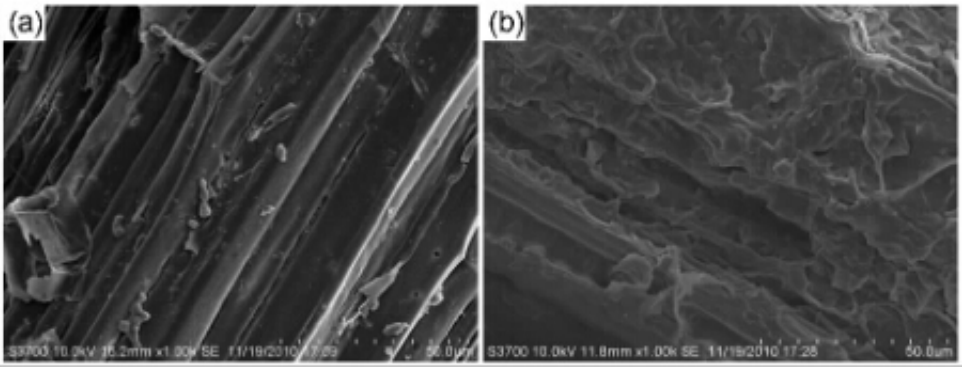

图9 预处理前后玉米秸秆的电镜图：(a) 未处理，(b) 3小时[82]

Fig. 9 SEM images of un-pretreated and pretreated cornstalks (a) Un-pretreated cornstalk, (b) 3 h[82]

生物质轻度预处理高压溶剂液化技术是近两年由作者首先提出来的一个新的液化工艺，与酶解纤维乙醇之前的预处理目的不一样。目前关于高压溶剂液化之前进行预处理的目的主要是通过预处理可以改变生物质物理化学性质，而这些变化有利于生物质在溶剂作用下降解。根据研究，酸/亚氯酸钠预处理改变了生物质的物理化学性质。

玉米秸秆通过酸/亚氯酸钠预处理后，其表面结构发生了变化。如图9a所示，未处理的玉米秸秆表面光滑，条理清晰，纤维呈束状排列，且纤维束为粗大型。当对玉米秸秆进行酸/亚氯酸钠处理后(图9b)，玉米秸秆纤维素呈现出开裂状，玉米秸秆的条理被破坏，粗大的纤维束分散成相对较小的纤维束，且出现整体结构松散，表面出现了孔状结构。如图10所示为碱处理前后氮吸附测定其比表面积、孔径大小变化(a)和热重分析实验(b)。

根据研究可知，轻度处理(0.5和1小时碱处理)引起了生物质比表面积和介孔孔容的增大，这种结果有利于生物质在液化过程中与溶剂接触，从而提高了反应速率。而长时间的碱预处理反而使柏树粉的比表面积和孔径相对于未处理的变小，这一点也说明了长时间的碱处理对于高压溶剂液化方面是不利的。碱预处理也改变了柏树粉的热稳定性，从图中可以看出，预处理前后各样品的失重达到50%时，未处理的、处理0.5h、处理1h和处理2h的样品温度分别为345、335、338和336°C。结合预处理对生物质性质的这些变化，与其在高压溶剂液化后对生物油收率变化的影响，生物质预处理的目的主要是通过预处理改变生物质的致密性结构与热化学性质。

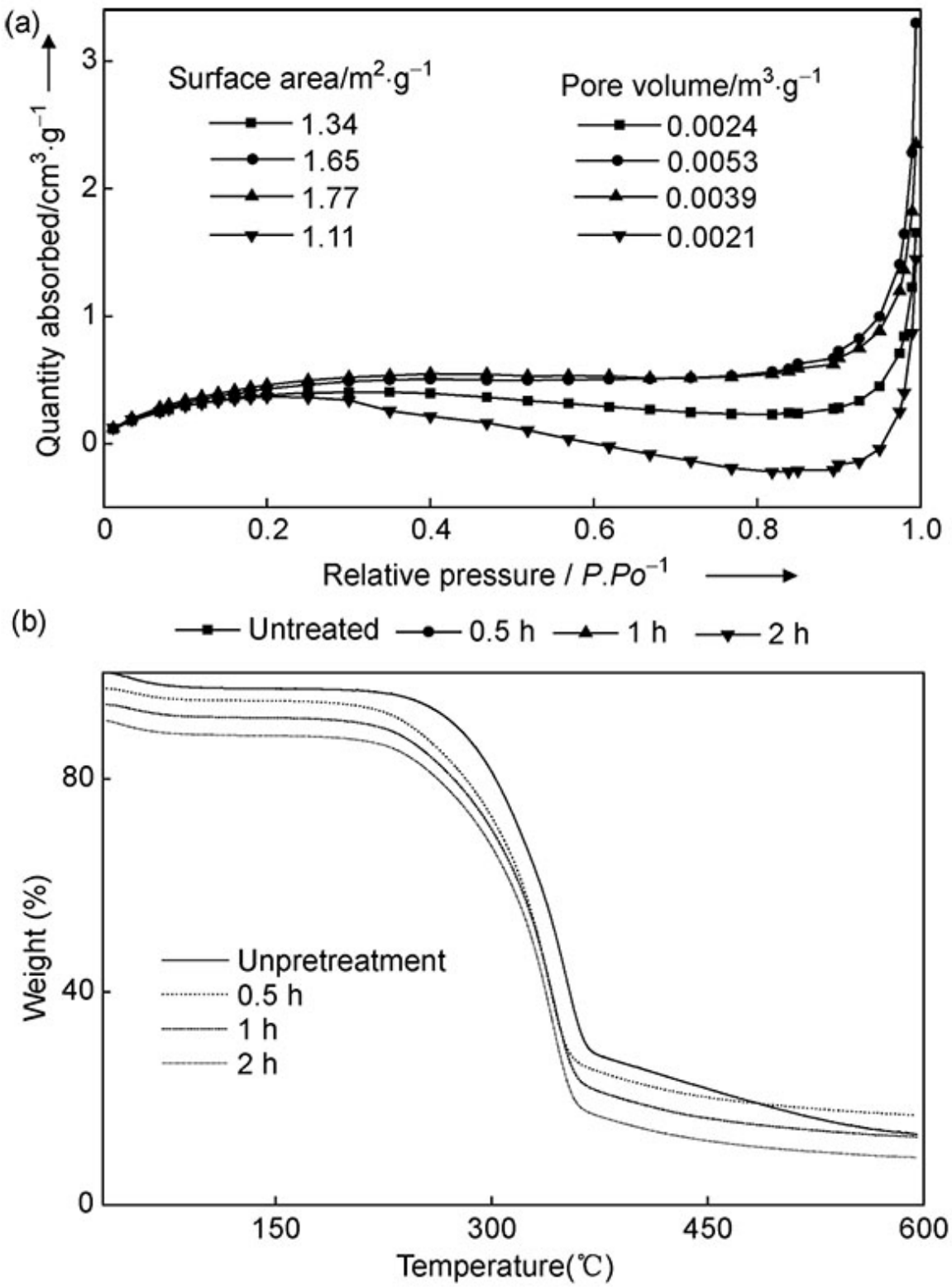

图 10　预处理前后柏树粉氮吸附(a)与热重分析(b)[84]

Fig. 10　N_2 sorption isotherms (a) and TG curves (b) of the untreated and pretreated cypress[84]

4结论与展望

综上所述，生物质预处理技术在热化学转化中应用前景广泛。对生物质进行预处理可以改变生物质的物理化学特性，这些特性的改变使其在后期的热化学转化过程中向着有利于转化的方向进行。生物质进行烘焙预处理可以改变生物质的可磨性，提高其固体孔隙率，烘焙后生物质具有疏水性，这些特性改变了生物质气化产品分布，提高了其合成气的品质。生物质热裂解之前对原料进行脱灰分或其他生物化学预处理减少了生物质中的灰分或改变了生物质的化学结构，改变了生物质热裂解液化的产品分布，使其得到的生物油成分朝着定向转化成为可能。高压溶剂液化与预处理技术的结合使高压溶剂液化制备生物油的收率大大提高，生物油的成分也发生了相对变化。

目前，生物质预处理技术与热化学转化生物质制备燃料的结合主要是为了改变其燃料的品质和提高其收率。通过以上综述发现，生物质预处理技术可以改变燃料的成分分布，因此，以后的工作可以向通过对生物质进行预处理使后期热化学转化生物质朝着定向转化的方向发展。

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/86080.html