

国家自然科学基金青年科学基金项目(21506250)资助

江苏省自然科学基金青年项目(BK20150182)资助

2015年学科前沿科学专项项目(2015XKMS100)资助

中国矿业大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(2014QNA83)资助

稻壳和麦秆及其 萃取余物的逐级氧化

Sequential Oxidation of Rice Husk, Wheat Straw and Their Extraction Residues

路 瑶 陆永超 著

非
外
借

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

国家自然科学基金青年科学基金项目(21506250)资助

江苏省自然科学基金青年项目(BK20150182)资助

2015 年学科前沿科学专项项目(2015XKMS100)资助

中国矿业大学中央高校基本科研业务费专项资金项目(2014QNA83)资助

稻壳和麦秆及其萃余物的逐级氧化

路 瑶 陆永超 著

中国矿业大学出版社

内 容 简 介

本书研究内容和成果如下:在温和反应条件下,以 NaOCl 水溶液为氧化剂,分别对稻壳和麦秆两种生物质进行逐级氧化降解,用 FTIR 和 GC/MS 等对降解产物进行详细分离分析与表征,获得降解产物的组成信息进而推断可能的前驱体结构;用元素分析、SEM 和 EDS 等手段分析各级氧化残渣的成分与形貌,推测生物质分子结构及各组分氧化降解反应机理。该研究提供了清洁、快速的生物质降解方法,为揭示生物质分子结构提供了科学依据,为高附加值化学原料供应和实现农作物秸秆的开发利用提供了可行途径。

图书在版编目(CIP)数据

稻壳和麦秆及其萃余物的逐级氧化/路瑶,陆永超

著. —徐州:中国矿业大学出版社,2017.8

ISBN 978 - 7 - 5646 - 3636 - 4

I. ①稻… II. ①路… ②陆… III. ①生物质—氧化

IV. ①TK62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 185776 号

书 名 稻壳和麦秆及其萃余物的逐级氧化

著 者 路 瑶 陆永超

责任编辑 黄本斌 赵朋举

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司

(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 13.25 字数 267 千字

版次印次 2017 年 8 月第 1 版 2017 年 8 月第 1 次印刷

定 价 30.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)

前 言

随着化石能源的价格上涨和日益枯竭以及人类对环境保护越来越重视,寻找合适的替代能源是实现可持续发展的必经之路。生物质能源以储量丰富、洁净和可再生等优势,逐渐成为研发与应用的重要目标。然而,目前的生物质利用技术主要基于生物降解和热化学降解,普遍存在能耗高、成本高、反应条件苛刻和不易控制、残渣多、资源浪费和污染环境等问题,急需开发生物质降解利用新途径。

本书选取稻壳(RHP)和麦秆(WSP)作为生物质原料,旨在开发在温和反应条件下实现生物质降解的新方法。以 NaOCl 水溶液为氧化剂,对两种生物质进行逐级氧化降解,并对降解产物进行详细分离分析与表征,获得稻壳和麦秆降解产物的组成信息,分析各级氧化残渣的成分与形貌以佐证降解产物成分,并推测所选生物质分子结构以及氧化降解反应机理。

在 RHP 和 WSP 的逐级氧化的各级萃取物中检测到多种产物,分为烷烃、芳烃、醛类、酮类、酚类、有机酸、酯类和含氮化合物以及少量烯烃和醇等其他化合物。其中,有机酸、酯类和酮类的含量较高;烷烃是蜡质的降解产物;芳烃、苯甲醛类和酚类化合物可能源于木质素的降解;酮类化合物种类较为丰富,主要有呋喃酮、环烷酮、吡喃酮、烯酮和含苯酮类化合物,其中前三类可能来自半纤维素或纤维素的氧化降解;有机酸主要有邻苯二甲酸、苯甲酸和脂肪酸;长链脂肪酸可能来自于油脂,也可能是蜡质经 NaOCl 氧化而成的;邻苯二甲酸酯和脂肪酸苯基酯可能是生物质中木质素与蜡质层的连接结构;含氮化合物可分为胺类、氮杂环化合物、腈类、氨基化合物及磺胺等,前两者种类丰富、含量高。在萃取物中检测到的醇类和烯烃极少,可能被 NaOCl 氧化了。其他化合物主要包括甾烷或醇和酮、杂氧烷、醚类和含硫化合物。

温和条件下的溶剂分级萃取可将 RHP 和 WSP 中的可萃取物提取分离。生物质在溶剂萃取过程中,可能发生组成和结构上的改变,进而影响其在后续加工利用中的转化历程。在萃取物中检测到的有机化合物分为烷烃、烯烃、芳烃、醛、酮、醇、酯、呋喃、含氮化合物、有机酸和甾族化合物。其中,甾族、烷烃和酮类化合物是所检测化合物中种类最丰富、含量最高的化合物。甾族化合物在可萃取物中的相对含量均超过 60%,主要包括胆甾烯酮(或烷、醇)和豆甾烯酮(或

烷、醇)。长链的烷烃、烯烃和醛类化合物可能来自稻壳的蜡质层。甾族化合物大多是重要的地球生物标志物,可作为合成药物和有机化学品的原料,用于治疗疾病等。芳烃可能是木质素的降解产物。烷基呋喃类化合物可能来源于半纤维素,而苯并呋喃可能源于木质素。此外,还检测到了维生素 E 等。因此,可在温和条件下采用简单的溶剂萃取即可从生物质获取甾族化合物。

RHP 和 WSP 的萃余物经逐级氧化,经对产物的各级萃取物的 FTIR 分析和 GC/MS 分析,均与非萃取 RHP 和 WSP 原料逐级氧化所得化合物种类分布相近,然而产物总体种类和含量与之明显不同。在萃余物各级萃取物中所检测到的化合物包括烷烃、芳烃、酚类、醛类、酮类、有机酸、酯类及其他化合物。其中以短链脂肪酸为主的有机酸含量最高,其次是酮类化合物。甾族化合物和烷烃等大多难溶于水,可能会抑制 RHP 和 WSP 在 NaOCl 水溶液中的直接氧化降解。经溶剂分级萃取可将上述化合物萃取分离,与 RHP 和 WSP 本身相比,分级萃取后组成结构发生变化,所得萃余物在 NaOCl 水溶液中更容易氧化降解,产物的组成更简单,氧化进行更为彻底;通过分级萃取后续的逐级氧化既可以使稻壳和麦秆有效降解,又有助于深入了解 RHP 和 WSP 中有机质的组成结构。

从各原料至各级氧化残渣,随着氧化级数的增加,残渣中的 C、H、N 和 S 元素含量均显著降低,H/C 也显著降低。RHP 和 WSP 的萃余物第三级氧化残渣中,C 和 H 含量分别降低到 2.63% 和 1.55% 以及 7.10% 和 1.93%,其他成分多为无机矿物质。SEM 直接显示有机质在逐级氧化降解过程中的层次性,纤维素和半纤维素首先被降解,随后是构成植物细胞壁骨架结构的木质素,最终这些有机质大多被降解分离,剩余残渣为散乱分布的矿物质。EDS 分析结果显示各级氧化残渣中主要存在 Si、C 和 O 元素。随着氧化级数的增加,残渣中 C 元素含量显著降低,最终几乎全部消失,剩余无机残渣可能是 SiO_2 。对残渣的系统分析结果与液相产物的各级萃取物的 GC/MS 和 FTIR 分析结果具有很好的一致性。溶剂萃取预处理对生物质逐级氧化的影响也得到印证。

NaOCl 水溶液对 RHP 和 WSP 生物质的降解过程可能基于多种自由基的氧化反应机理。纤维素的降解过程经历醚键断裂、糖单体开环、重新成环或断裂,生成呋喃、呋喃酮、环烷酮或短链脂肪醇、醛、酮或酸等小分子化合物。半纤维素的氧化降解过程与纤维素类似。NaOCl 可有效降解木质素,不仅能使苯环间的芳醚键断裂生成各种羟基、甲氧基和烷基取代的芳香族化合物,甚至能够氧化苯环结构,生成苯醌中间体,进而生成邻苯二甲酸。根据氧化产物各级萃取物的成分分析以及归类总结,可获得生物质中木质素单体的组成类型、比例,再根据单体间连接方式出现的频率,提出了稻壳木质素的结构模型。

CS_2 对含氮化合物、醛、酮、羧酸和酯类化合物具有很好的富集作用,尤其是

对酰胺和吡咯烷酮而言,可能是以内 CS_2 中的 $\text{C}=\text{S}$ 键与含氮化合物中的 $\text{C}=\text{O}$ 键之间强烈的 $\pi-\pi$ 相互作用。

NaOCl 逐级氧化可快速有效地将 RHP 和 WSP 中纤维素、半纤维素和木质素降解为小分子化合物,具有反应条件温和可控、能耗低、成本低和产物附加值高等优势,为揭示生物质分子结构和氧化降解机理提供科学依据,是农作物秸秆和农业废弃物开发利用的可行途径。

作 者

2016 年 12 月

目 录

1 绪论	1
1.1 研究背景及意义	1
1.2 生物质与生物质能源	4
1.3 生物质结构研究进展	9
1.4 农作物秸秆及农业废弃物利用技术现状和研究进展	17
1.5 有机质的化学氧化降解研究进展	18
1.6 分离与分析检测方法研究进展	22
1.7 研究的主要内容	26
2 实验部分	27
2.1 仪器和试剂	27
2.2 稻壳和麦秆样品分析	27
2.3 实验步骤	29
3 稻壳和麦秆的逐级氧化	35
3.1 稻壳和麦秆的第一级氧化	36
3.2 稻壳和麦秆的第二级氧化	75
3.3 稻壳和麦秆的第三级氧化	100
3.4 稻壳和麦秆各级氧化降解失重率	120
3.5 小结	120
4 稻壳和麦秆的溶剂分级萃取	122
4.1 RHP 和 WSP 分级萃取物的 FTIR 分析	122
4.2 RHP 和 WSP 分级萃取物的 GC/MS 分析	124
4.3 RHP 和 WSP 分级萃取物的萃取率	135
4.4 小结	136

5 稻壳和麦秆萃余物的逐级氧化	137
5.1 稻壳和麦秆萃余物的第一级氧化	137
5.2 稻壳和麦秆萃余物的第二级氧化	151
5.3 稻壳和麦秆萃余物的各级氧化降解失重率	156
5.4 小结	157
6 稻壳和麦秆及其萃余物的各级氧化残渣分析	158
6.1 稻壳和麦秆及其萃余物的氧化残渣元素分析	158
6.2 RHP 和 WSP 及其萃余物的各级氧化残渣的 FTIR 分析	160
6.3 RHP 和 WSP 各级氧化残渣的 SEM 分析	163
6.4 RHP 和 WSP 各级氧化残渣的 X 射线能量色散谱分析	166
6.5 小结	171
7 NaOCl 氧化降解机理及稻壳和麦秆生物质结构	172
7.1 基于 NaOCl 的氧化降解体系	173
7.2 纤维素的 NaOCl 氧化降解机理	173
7.3 半纤维素的 NaOCl 氧化降解机理	174
7.4 木质素的 NaOCl 氧化降解机理	175
7.5 木质素的分子结构模型	178
7.6 含氮化合物的 NaOCl 氧化机理	179
7.7 小结	179
8 结论、创新点和研究建议	181
8.1 结论	181
8.2 创新点	184
8.3 研究建议	185
附录 主要缩写及名称对照表	186
参考文献	187

1 绪 论

1.1 研究背景及意义

化石燃料是人类获取能源和精细有机化学品的主要来源,随着世界工业和经济进入快速发展时期,对能源的消耗与需求也在逐渐增长,并且化石能源的价格不断上涨,能源紧张与短缺对世界经济和社会造成的影响越来越明显。显而易见,能源已经成为各国最重要的战略议题。全球已探明的石油、天然气和煤炭储量将分别在 40 年、60 年和 100 年左右耗尽。同时,化石能源被过度开采,利用过程中释放越来越多的能量和 CO_2 等温室气体,气候日益恶化,灾难性气候变化屡屡出现,地球生态面临越来越严峻的考验。当人类在为世界高速增长的科技与工业成就而沾沾自喜时,也将为环境污染和气候变坏而付出惨痛的代价。从可持续发展的观点来看,社会经济发展必须与生态环境协调一致。因此,寻求与环境友好和可再生的新能源形式将是解决能源与生态问题之间矛盾的必由之路。

低碳经济倡导低能耗、低污染和低排放的经济模式,是建立在充分发展阳光经济、风能经济、氢能经济和生物质能经济发展理念上的。它的核心思想是实现能源技术创新、制度创新与人类生存发展观念发生根本性转变,实质上是推动新能源利用方式,提高能源利用效率,提升清洁能源构成和追求绿色经济增长模式。从世界范围看,预计到 2030 年太阳能发电也只达到世界电力供应的 10%。因此,在从碳素燃料文明时代向太阳能文明时代(风能、生物质能实际上都是太阳能的转换形态)发展过渡的未来几十年里,低碳经济与低碳生活的重要目标之一便是节约化石能源的消耗,为新能源的普及利用提供充分有效的保障。

生物质是指任何源自动物、植物、微生物以及由这些生物体排泄和代谢的可再生或可循环的有机物质,主要为各种草本、木本植物以及城市生活垃圾中的有机废弃物、海藻和牲畜粪便等^[1]。将生物质转化成固态、液态和气态燃料或其他形式的能源并加以利用的生物质能统称为生物质能源^[2]。

生物质资源极为丰富。地球上的生物经光合作用每年产生约 1 730 亿 t 碳水化合物,若全部转化为能源使用,则相当于当前全世界能源消耗总量的 10~

20 倍。从广义上讲,生物质能是太阳能的一种形式,不仅是一种可再生能源,取之不尽,用之不竭,还可以转化为常规的气体、液体和固体燃料加以利用。生物质中的碳元素来源于大气中的 CO_2 气体,所以生物质能的使用不会造成大气层中 CO_2 气体总量的增加。生物质能的利用是一条实现 CO_2 零排放的道路,从根本上缓解了化石燃料带来的温室效应问题。另外,生物质中含硫和氮成分较低^[3],灰分也较少,可看作绿色清洁能源。因此,生物质的能源与资源化利用具有广阔发展前景。

然而,目前能源利用还不到生物质总量的 3%^[4]。进入 21 世纪后,世界各国都显著加快了发展生物质能源的进程,积极开发高效的生物质能利用新技术,以节省化石能源,为实现国家长期稳定和可持续发展的经济增长提供根本保障。美国、巴西、印度和日本等国家分别提出了能源农场、酒精能源计划、绿色能源工程和阳光计划等,均倡导采用生物质制备生物燃料,发展绿色环保能源经济。生物乙醇和生物柴油是目前生产和利用最多的生物燃料,其中在 2012 年产量分别在 900 亿升和 300 亿升,分别折合 8 000 万 t 和 2 290 万 t。美国、欧盟和巴西的生物燃料产量占世界总产量的 80% 以上,其中美国是最大的生产国。2000 年,美国政府颁布了《生物质研究与开发法案》,并以此为基础设立生物质研发委员会,由能源部和农业部共同行使工作职能,指导和协调生物质燃料研究领域各项任务以及建立相应的规章制度,以有效促进生物质燃料的研发和推广。由于美国以往采用玉米等粮食作物生产生物乙醇,降低了经济增长指标,该委员会便于 2008 年 10 月颁布《国家生物燃料行动计划》,提出要重点开发第二代(如林木等纤维素资源)与第三代(如海藻等)生物质能源,减少对第一代生物质能源(主要是粮食作物,如大豆和玉米等)的依赖程度。美国政府计划在 2020 年内将化石燃料的消费总量减少 20%,这也将从侧面推动生物能源的开发与应用。采用纤维素原料制备的生物乙醇是当前世界生物质燃料中最主要的组成部分。欧盟也提出到 2020 年生物燃料占运输燃料份额的 20% 以上。为摆脱过度依赖进口石油的窘境,巴西从 20 世纪 70 年代中期开始便实施世界最大规模的生物乙醇开发替代传统化石能源的计划,该国主要采用甘蔗作为原料生产乙醇。目前,生物乙醇燃料已占巴西汽车燃料消费总量的一半以上。德国、美国、阿根廷、巴西和法国等国家利用自身资源与技术优势,主要在生物柴油方面发展比较快,总产量增加迅速,产量分别在 280 万 t、250 万 t、240 万 t、230 万 t 和 190 万 t。德国和阿根廷已经建成了世界上最大的生物柴油装置,采用菜籽油为原料,单套年产能达到 11 万 t。

我国的生物质资源较为丰富,但在生物质能源综合利用方面起步较晚,目前仍以直接燃烧获取能量为主要利用方式。自 2005 年,我国先后颁布实施了《中华人民共和国可再生能源法》和《可再生能源中长期发展规划》,标志着我国生物

质能产业的发展有了政策依据和法律保障,对于指导和协调我国生物质能产业的发展具有重要意义。据估算,我国每年产生林业废弃物和农作物秸秆约为9亿t和7亿t,若一半作为生物燃料使用,便折合约4亿t标准煤;此外,还有大量的油料作物,如小桐子和油桐等,可为生产生物柴油奠定基础。可利用我国现有生物质资源的三分之一,用以生产生物燃料和生物基树脂材料4000万t的年生产能力,进而减少石油进口量,减缓对石油进口的依赖,提高国际竞争力,另外,还可每年减少排放约2亿t二氧化碳。因此,开发利用生物质能除了可以缓解能源危机外,还可减轻由石油进口而引发的经济与外交压力,对增加农民收入和改善农业结构也具有很大的推动作用。因此,发展生物质能对改善生态环境、提高资源利用率、保障国家能源稳定与安全、促进国民经济增长和实现可持续发展的强国之路都具有重大的现实意义。

由当前世界生物质能的利用形势可以看出,大多数国家均将生物质转化成高密度和高品质的生物燃料以作为能源使用作为主要发展方向,这是利用生物质能的有效途径。从化学角度上看,生物质是宝贵且优质的化学资源。生物质大多由纤维素、半纤维素和木质素(藻类生物质除外)组成,另外还含有油脂和氨基酸等。通过合适的降解和提取方法使生物质快速降解,可从生物质的降解产物中获得诸如多糖、烷烃、呋喃酮、醛类、酚类和芳烃等有机化学品,进而可替代石油化工产品,直接作为精细化工产业所需原料。另一方面,无论是生物乙醇还是生物柴油,均只是利用生物质中的部分组分(生物乙醇主要利用纤维素、半纤维素及多糖化合物,生物柴油主要利用油料作物中的脂肪酸),并未实现全组分的高效利用,造成了资源的浪费。此外,在生物燃料生产中,需要进行预处理、生物发酵或催化酯化等工艺,存在能耗高、过程复杂及反应条件苛刻及不易控制等问题。因此,开发清洁环保、经济合理和易于推广的生物质降解技术,从降解产物中获取高附加值化学品也是实现其高效利用的理想方式^[5]。

要实现生物质的能源与资源化综合利用,从能源和化学的角度考虑,必须了解生物质的组成结构,尤其是在分子水平上的微观结构。该课题也是近年来化学家和生物学家研究的热点和难点问题之一。众所周知,生物质主要以纤维素、半纤维素和木质素组成,然而它们之间的连接结构和生物生长过程中相互作用机制等尚不明确,尤其是木质素的复杂组成结构和形成机理等也都未形成统一的理论。本研究是在温和的反应条件下,采用非破坏性方法,使生物质得到逐步且有效地降解,并系统分析降解产物的组成及分布规律,以揭示木质素乃至生物质原始结构;推测降解反应机理,演绎生物质降解的一般历程;建立降解产物中各组分的分离方法,实现高附加值化学品的定向制备,进而为降解产物高效分离提供理论依据和技术保障。

综上所述,研发生物质全组分在温和条件下降解并制备高附加值化学品技

术,对于提高资源利用率、减轻能源危机、发展绿色经济、提高农业收入和保护生态环境,都具有深远的推动意义。

1.2 生物质与生物质能源

1.2.1 生物质

生物质能源是可再生能源,是生物质通过直接或间接的光合作用,将太阳能以化学能的形式贮存在自身体内的一种能量形式。生物质被称作能源之源,因为煤炭、石油和天然气等传统化石能源也均是生物质在长期地质作用下转化而成的。

生物质的来源十分丰富,包括城市垃圾、有机废弃物、粪便、林业生物质、农业产品及其废弃物、水生植物和能源植物等。我国的生物质能主要来源于农业废弃物及农林产品加工废弃物、薪柴和城市生活垃圾等三个方面。如对这些生物质废料加以利用,生产基于生物质的产品,如生物燃料、有机化学品、建筑材料、电和热等,不仅可以减轻对环境的污染,更可以节约能源。当前,生物质的开发和利用以提供能源为主,将来的发展方向则是生产精细化学品作为石油化工产品的替代或重要补充。

1.2.2 生物质能源的特点

生物质能的利用量仅次于三大化石能源,是第四大能源,也是人类利用最主要的可再生能源之一,可直接作为能源利用或转化为其他形式的能量^[6]。按完全燃烧热值计算,2 t 生物质约相当于 1 t 标准煤。生物质能较传统化石能源^[7-9]具有如下优点:

(1) 可再生

生物质能来源于太阳能,是可再生资源。某些情况下可替代化石能源,可逐渐改善后者所带来的能源危机与环境问题。

(2) 资源丰富

全球每年新产生的生物质能源约为世界总能耗的十几倍,然而生物质能在世界总能耗中所占比重不足五分之一。目前,生物质资源的利用还处于初级阶段,利用前景良好,潜力巨大。

(3) 减缓温室效应

生物质的碳资源来源于大气中的 CO_2 ,其生命周期是一个封闭的碳循环。将其用作能源和化工原料替代化石能源,有助于减轻温室效应,减缓环境恶化。

(4) 低污染

生物质中的氮、硫含量极低,是洁净能源,其燃烧过程产生可导致形成酸雨

的气体很少,远低于排放标准;此外,燃烧时产生的灰分很少,且产生的灰烬不但具有保湿作用,还富含植物生长所需营养成分,可用作肥料促进农业增收。

(5) 分布广泛

生物质的原料不易受世界范围能源价格波动的影响,几乎没有地域限制,尤其在一些发展中国家,使用液体生物质燃料,可减轻对进口石油的依赖所造成的经济和政治的双重压力。

(6) 转化利用容易

生物质能开发利用形式较其他新能源(如太阳能、风能、地热能和潮汐能等)相对更容易普及,技术上的难题也相对较少;从开发的层次性上看,既可利用生物质能低层次的热能效应,又可转化为化学能、电力等高层次能源。

当然,生物质能也有其不可避免的局限性。生物质分布松散,一定程度上阻碍了生物质能的大规模开发利用;生物质形态复杂多样,从而导致其在运输过程中和处置的不便,增加了生产成本;生物质直接燃烧能量密度过低、灰熔点低和易结渣等。解决这些问题的有效途径是将生物质转变为高能量密度、高品质、便于处置和使用的气体、液体或固体燃料。另外,过高的生产成本也不利于生物质能进一步开发利用^[10,11],难以调动生产积极性,现阶段的价格与化石能源相比还不具有竞争力。但是理应相信,随着科技的进步与利用技术的革新,可再生的生物质能源价格会稳步降低,而不可再生的化石能源的价格必将上涨。从长远的眼光看,生物质能源具有明显的优势,将来必会被大规模开发利用,进而取代化石能源。

1.2.3 生物质能开发利用技术

生物质能开发利用具有层次性,因此,根据所采用原料本身的性质特点和人们需求进行不同的选择,便产生了多种技术,主要分为直接燃烧、生物化学转化和热化学转化三大类。

(1) 直接燃烧

直接燃烧是将生物质像化石能源一样作为燃料转换成能量的过程,是生物质能利用最早和最常见的方法。生物质在普通炉灶和锅炉中燃烧热效率一般较低,最高也很难超过60%。流化床锅炉对生物质燃料的适应性较好,这是因为燃料在流化床内停留时间较长,可确保完全燃烧,提高了锅炉效率,若改进燃烧设备和工艺,甚至可接近于化石能源的利用效率。并且,流化床锅炉的燃烧温度相对较稳定,燃烧完毕后也不易结渣, NO_x 和 SO_x 等有害气体的生成也较少^[12],有益于环境的保护,符合国家的节能减排政策。

目前生物质的直接燃烧已不能满足对能量的需求,很多研究者正在探索更有效的获取能量的方式。将生物质与煤混合后直接燃烧,可显著提高燃烧效率,增加热值,又能降低有害气体的排放。这是由于生物质具有较强的活性,与煤混

合燃烧表现出明显的协同作用。

(2) 生物化学转化

生物化学转化主要是以厌氧消化和特种酶催化反应的方式对生物质进行降解改造的过程。沼气发酵是有机质在厌氧条件下,处于一定温度、湿度和酸碱度环境中,经过沼气菌群发酵生成沼气、消化液和消化污泥的过程。最终可提供的能源形式为沼气,是一种洁净的能源,具有显著的环保、经济和社会效益^[13]。但这样的方式能源产出量低,投资大,大规模产业化实施困难,只适宜小规模以环保为目的的污水处理工程或以有机易腐物为主要组成的垃圾堆肥过程^[14]。利用生物发酵技术可以把生物质中的纤维素与半纤维素成分转化为乙醇,制取生物燃料,提高效率,但该过程转换速率过慢,条件苛刻,成本较高^[15]。

(3) 热化学转化

热化学转化过程主要有气化、热解和液化三种方式。

严格意义上讲,气化实际上是热解的一种形式^[16],是在高温条件下将生物质原料转换成气体,主要包含 CO 、 H_2 、 CH_4 、 CO_2 和 N_2 等^[17,18]。气化所产生的可燃气体,可用于供热或发电等^[19]。

在热解过程中,生物质经历无氧加热或缺氧不完全燃烧,通过原料用量、反应温度、系统压力、反应时间和加热速率等反应条件的调控,可使原料选择性地转化为高能量密度的气体、液体和固体产物^[20-22]。加热速率和终温的不同决定了热解产物分布特点:低温慢速热解,焦炭产率较高;500~600 °C 的快速热解,加快反应速度可提高液体产物收率;低于 600 °C,中等反应速率下的传统热解,气、液和固产物的收率基本上相当;高于 700 °C 的快速热解,气体产物收率占主要部分。研究表明,生物质在 500~600 °C 内的快速热解,产物中液体收率较高,综合应用指数也较高,可将能量利用最大化,被视为最有可能的取代化石能源的热解方式,因此生物质能源化利用研究大多集中于这一热解条件^[23]。

生物质液化是生物质经历高温高压的热化学反应转化成高热值的液体产物的过程,实质是将固态的大分子有机聚合物转化为液态的小分子有机物质。液化主要分为三个阶段:①破坏生物质的宏观物理结构,弱化学键断裂,使其分解为大分子化合物;②将大分子链状有机物液化,使之溶解于反应介质或溶剂中;③大分子化合物在高温高压反应作用下经水解或解聚转化为小分子有机物^[24]并溶解于液相中。常见的生物质液化方式有直接液化、与煤的共液化和超临界液化三种。

目前,采用生物燃料的燃烧发电,主要采用流化床燃烧技术,并已有相当的规模。循环流化床技术的生物质综合气化装置——燃气轮机发电系统成套设备,也实现了生物质的、洁净利用。各国都在为生产以生物乙醇和生物柴油为主的生物燃料为主要利用方式。目前,各种形式的生物质能占美国消耗总能

源的 4%,占可再生能源总量的 45%^[25]。欧洲许多国家也相继出台政策法规,鼓励生物质能的研究和开发,并且给予适当的财政支持,刺激生物质能源利用的发展^[26]。其中,德国和法国发展最快。我国生物质能开发相对落后,但多家高校及科研机构在研制生物质利用装置上都相继取得了一系列的成果,在将生物质转化为高品质能源技术的研制和开发上也取得了一些进展,如生物质气化、解聚和致密成型等,其中生物质的气化已进入实际应用阶段,尤其是在生物质气化集中供气技术和中小型生物质气化发电技术方面更取得了较大进展^[27]。

1.2.4 生物燃料

从世界范围的发展来看,生物燃料主要以生物乙醇和生物柴油为主,用以替代源自石油化工所生产的汽油和柴油,也是当前可再生能源的开发利用中重要的组成部分。近年来,又逐渐发展了生物质裂解油和生物质合成气等生物燃料。

生物燃料具有原料与产品上的多样性,不仅作为能源替代化石能源进行供热和发电,还可生产高附加值化学品原料,形成新型的生物化工产业链,这是其他可再生能源难以比拟的。正因为如此,生物燃料的发展,可有效抑制原油价格,世界能源短缺国家或发展中国家可通过自主生产生物燃料,缓解对进口石油的依赖,进而改善人民生活。若采用农作物秸秆或农业废弃物为原料生产生物燃料,可以开拓新的农业结构组成,推动农村经济发展,增加农民收益。

(1) 生物乙醇

生物乙醇是生物质在微生物发酵作用下降解转化成的燃料酒精。目前,它已经广泛用作汽车燃料,既可单独使用,也可与汽油混配。世界各国竞相探索替代石油燃料的新能源。在生物乙醇替代运输燃料方面,美国、巴西和欧洲国家走在世界的前列。我国的生物乙醇的产量已达到 300 万 t,总消费量也已达汽油消费量的 20%。

美国主要采用玉米和甘蔗等作物为原料生产乙醇,这样造成了粮食作物的减少和为此而付出水资源,应用前景大打折扣。为了生产生物乙醇,美国将其玉米收成的约一半都消耗掉。如 2010 年用于生产燃料乙醇所消耗的玉米达 1.28 亿 t,这大约相当于全球玉米总产量的四分之一。巴西主要采用甘蔗生产生物乙醇,大约消耗其甘蔗生产量的 50%。这些现状表明,生物乙醇的生产受到原料的严重制约,尤其是作为第一代原料的粮食作物等,市场波动较大。因此,迫切需要开发新的生物乙醇生产原料,发展第二代和第三代生物乙醇制备技术,以拓展生物乙醇开发利用空间。

(2) 生物柴油

21 世纪初,受全球原油价格持续上涨和环保标准的双重压力,世界各国越来越重视发展生物柴油产业。将富含油脂的生物质经由热裂解等过程获取长链脂肪酸后,再将其与醇(甲醇或乙醇)通过酯交换工艺制备脂肪酸单烷基酯,所制

备燃料油成为生物柴油,它可代替石油化工产出的柴油用作燃料。目前,生产生物柴油的原料包括油料作物、微藻等水生植物、动物油脂和餐饮回收垃圾油等。生物柴油是由众多复杂有机化合物组成的混合物,含有醚、醇、醛、酮、酚和有机酸等化合物,含氧量极高,组分分子量也较高。与传统的化石能源相比,生物柴油中的硫和芳烃含量较低、闪点高、燃烧值高,并且润滑性优良。

欧盟 80% 以上的生物燃料是以双低菜籽油为原料的。美国 and 巴西则主要以大豆为原料,近年来逐渐发展了微藻生物柴油制备技术。我国在海南、贵州、四川和内蒙古等建立了生物柴油的产业化示范工程,主要以木本油料作物(如小油桐)、餐饮回收垃圾油和微藻油脂为原料。从世界生物柴油产量分布来看,在 2011 年,全球生物柴油总产量达到 2 290 万 t,其中欧盟为最主要的产出地区,占一半以上;南美地区(以巴西为主)占 24%,亚洲占 13%,中北美地区为 11%。

然而,生物柴油的生产依然面对与生物乙醇同样的问题,即与粮食供给、农业发展和市场导向相抵触。据统计,全球每年用于生产生物柴油的豆油(全球的 20%)、棕榈油(阿根廷的 90% 以及东南亚的 30%)和菜籽油(全球的 20% 及欧盟的 75%)占产量的较大份额,这可能会导致全球农产品市场的波动和影响农业的发展方向。

(3) 生物质裂解油

生物质在完全缺氧情况下快速热解,主要产物为初级液体燃料——生物油,此外还有少量的焦炭和可燃气。生物质在溶剂介质中发生热化学反应形成液体产物,一般是将生物质和一定的溶剂及催化剂置于高压釜中,通入氢气和惰性气体,在适当的温度和压力下将生物质直接液化。它从本质上讲是具有一定特性的物料在一定条件下(如温度、压力、催化剂等),在具有一定传递特性的体系中(如热量、动量、质量传递等)发生特定化学反应的过程。可通过改变溶剂以及液化条件、加入催化剂及氢气等促进液化产物的生成,改善液体产物的性质。影响生物质热解液化的主要工艺参数是加热速率、反应温度、气相滞留时间和高温有机蒸汽的淬冷^[28]。

生物油的制备方法主要有^[29]: ① 快速热解法,即在常压、超高加热速率($10^3 \sim 10^4$ °C/s)、超短停留时间(0.5~2 s)和适中温度(500 °C 左右)的条件下,生物质热裂解生成含有大量可冷凝有机分子的蒸气,蒸气被迅速移出反应器(防止可冷凝有机分子进一步热裂解为不可凝气体分子)进行冷凝,可以获得大量液体燃料、少量不可冷凝气体以及炭。② 直接液化法,即将生物质与合适的溶剂和催化剂置于高压釜中,通入氢气或惰性气体,在适当的压力和温度下将生物质直接液化。首先将粉碎的生物质与溶剂、催化剂,在 250~400 °C 温度下液化为初级液体产物,然后在高压(15 MPa 左右)条件和催化剂(促进还原气的脱氧作用)的作用下,使用还原性气体(如 H_2 或 CO)脱去初级液体产物中的氧,得到较

高质量的液体燃料。直接解聚得到液体燃料的氧质量分数较低,而质量产率可高达 35%~70%,热值一般约为 40 MJ/kg。直接液化需要通入高压还原气,使用不同溶剂,对设备有一定要求,成本较高,使用受到一定限制。③ 生物质与煤共液化,可以利用生物质中的氢元素提高煤液化的产率,无论从技术方面还是经济方面都优于二者的单独液化^[30]。煤与木质素共液化时,可降低煤液化的温度;所得到的液化产品质量得以改善,增加了液相产物中低分子量可溶物的生成。生物质的供氢作用是防止来自煤中自由基重组,减少炭的生成量,增加液体产量,同时降低产物的不饱和度,增加热值,提高所得产品的质量。④ 超临界液化法是在水或醇等溶剂的超临界条件下,利用热解和溶剂萃取的双重作用,使生物质结构单元降解,达到制备高附加值燃料的目的。

为了更好地研究液化机理,将生物质组成成分进行单独液化,然而在实际应用中不可能将生物质分成单组分后再进行液化,而是对生物质全成分进行液化。在生物质液化中通常添加一些溶剂,常用的有水、醇、酮、有机酸、四氢萘、酚和酯等,作为供氢剂向液化体系提供氢源,同时分散生物质原料并抑制生物质组分分解所得中间产物的再缩聚^[31]。溶剂的种类和用量等均对生物质液化反应产物的分子量分布、产物中固体残留物的含量以及液化反应速率产生重要的影响^[32]。结果表明,混合溶剂可以改善生成的液体产物的组成,提高生物油的比例。在高压下也可以获得更高的总收率和液体收率^[33,34]。国内外大多数研究者都在寻找更合适的溶剂来液化生物质,并探究更合适的反应条件。目前可以看到低碳醇、酮及水都是较好的液化生物质的溶剂,也是研究的重点^[35-37]。

以生物质裂解制备的生物油是非均相体系,是由水和水溶性组分形成的连续相以及以微乳液的形式存在不溶于水的木质素裂解物组成,一些油水两亲的组分充当乳化剂保持了其稳定性。一般是包含水分和固体炭颗粒的复杂有机混合物,呈棕褐色至黑色,具有刺激性气味等。原材料、液化装置及技术和热解温度等决定了生物质油的性质。生物质油具有密度大、能量密度高、黏度大、易结焦、含水量大、含氧量高、酸度高、燃烧特性较差以及热稳定性差等特点^[38-52],一般需经过处理和提质^[53-60]方可作为燃料使用。

1.3 生物质结构研究进展

生物质的基本结构大多由纤维素、半纤维素和木质素(海藻除外)组成,此外还含有蛋白质、氨基酸、脂类和无机物等。不同地域和不同种类的生物质,结构差异很大;即便是来自同一植物,不同部位甚至不同生长时期,其结构组成也有明显差异。因此,开发非破坏性的降解方法,研究生物质的结构组成,为生物质高附加值开发利用提供理论依据和技术保障。