

水热技术在生物质转换中的研究进展

何选明^{1,2}, 王春霞^{2*}, 付鹏睿², 陈 诚², 王小娟²

(1. 武汉科技大学化工学院, 湖北 武汉 430081;

2. 煤转化与新型炭材料湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430081)

摘要: 简述了生物质能的特点和利用现状, 总结了近年来水热技术在生物质转换利用中的研究新动态, 重点阐述了水热气化、水热液化、水热炭化3种技术在生物质转换中的应用优势及发展前景, 并分析了现阶段水热技术主要存在的问题, 指出了水热技术的研究开发方向。

关键词: 生物质; 水热技术; 转换利用

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)01-0026-04

Research development of hydrothermal technology for biomass transform utilization

HE Xuan-ming^{1,2}, WANG Chuan-xia^{2*}, FU Peng-rui², CHEN Cheng², WANG Xiao-juan²

(1. College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Hubei Coal Conversion and New Carbon Materials Key Laboratory, Wuhan 430081, China)

Abstract: The characteristics of biomass and its status of utilization are briefly introduced. The new dynamic of hydrothermal technology for biomass transform utilization are summarized in this paper. Besides, the application advantages and prospect of hydrothermal gasification, hydrothermal liquefaction, hydrothermal carbonization for biomass transform utilization are highlighted. And the main problems of hydrothermal technology in present stage are analyzed. The research and development direction of hydrothermal technology are proposed as well.

Key words: biomass; hydrothermal technology; transform utilization

在世界能源消耗中生物质能占了15%~18%, 仅次于煤炭、石油、天然气^[1]居第四位, 是具有潜力的能源宝库和化石原料宝库。并且生物质能是唯一一种可以转换为液体燃料的可再生能源, 因此有着巨大的利用潜力。生物质能主要包括多种林业资源(如木材、灌木林、能源林、薪炭林等)、农业资源(如稻壳、甘蔗渣、农作物秸秆等农业废弃物)、畜禽粪便(每年的排放量达4 500亿t)、城市生活垃圾、工业及商业等有机废弃物^[2]。我国可供开采的生物质资源非常丰富, 每年产生的生物质能源大约相当于6.56亿t标准煤^[3]。

生物质的能量密度相对较低, 主要组成为纤维素、木质素和糖类等, 生物质不具有气体燃料、液体燃料的流动性, 其分布又很分散, 在一定程度上制约了生物质能开发利用的规模。同时, 生物质的热值低, 水分高, 运输和储存的成本相对较高, 使得直接单独利用生物质作为燃料的经济性较差^[4], 作为生产生活能源也产生了诸多的不便。为了实现生物质的清洁高效转化, 燃烧、热解、发酵及水解技术先后被开发利用。近年来, 生物质水热技术成为生物质转化及资源化利用领域里关注的焦点。该技术对于原料的含湿量没有严格的限制, 反应前无需对生物

质进行干燥类处理。因此, 生物质水热技术能在提高生物质转化率的同时, 在一定程度上降低生物质的转化成本。

1 水热技术简介

生物质水热技术是在特定的温度和压力下, 在反应器中直接将生物质和水按一定比例混合反应生成气体、液体、固体三相产物的过程。20世纪70年代国内外学者主要研究了超/亚临界水在水热、氧化、水解过程中的应用。水的临界温度为374.3℃, 临界压力为22 MPa。当水处于其临界温度和临界压力以上的高温高压状态时, 被称之为超临界水。与普通水相比, 超/亚临界水具有一些特殊性质。在超/亚临界条件下水的介电常数、离子积、密度及黏度都发生了显著的变化, 这使得它既具有液体的流动性, 也表现出气体的性质。超临界水不仅是环境友好的溶剂, 而且在反应的过程中, 超/亚临界水也是反应物, 在特定的条件下还起到了酸碱催化剂的作用^[5], 通过改变扩散速率、相行为、溶剂化效应将多相反应变为均相反应。因此使扩散系数增大, 传热和传质阻力降低, 有利于控制相分离过程, 缩短反应时间, 控制其产物的分布。

收稿日期: 2013-08-11

作者简介: 何选明(1954-), 男, 教授, 研究方向为煤炭综合利用与绿色煤化工; 王春霞(1988-), 女, 硕士生, 主要研究方向为煤炭综合利用与绿色煤化工, 通讯联系人, 1048731059@qq.com。

20世纪80年代 Medoll^[6]提出了超临界水氧化技术(SWCO),利用超临界水作为反应介质和有机溶剂,在富氧的条件下有效地将有机物氧化为液体或 N_2 、 H_2O 、 CO_2 等分子质量较小的气体。水热技术则与超临界水氧化技术不同,是在缺氧的条件下分解有机物。由于水热技术能够在特定的压力和温度下高效地将生物质转换成液体、气体、固体产物,近年来受到了研究者的持续关注。基于不同的操作参数,生物质经水热处理后会得到产率比不同的目标产物。由此将生物质水热技术分为生物质水热液化、生物质水热气化、生物质水热炭化3大类。Elliott等^[7]研究了水热终温、加热速率、生物质种类等因素对湿生物质水热后重油产率及组分的影响。Sevilla等^[8]在170~240℃对纤维素和糖类进行了水热炭化处理,从而获得了炭质材料。Gao等^[9]将水葫芦和稻草在温度为300℃时在间歇式反应器中对其进行水热液化处理,并在温度为220℃时对其进行水热炭化处理,以此来研究主要产物的物理化学性质。

2 生物质水热技术的应用现状及进展

2.1 生物质水热气化技术

生物质水热气化技术是近年来发展起来的一种高效率制氢技术,反应温度通常为400~700℃,压力为16~35 MPa。相比于传统的热化学循环反应,超临界水热气化制氢显著地简化了反应流程,降低了反应成本^[10]。其产物中的 H_2 体积分数可达到50%以上,并且在此反应过程中不会产生焦炭、焦油等二次污染物。另外,含水量高的湿生物质可以直接气化,省去了能耗较高的干燥过程。其气化过程的主要反应有蒸汽重整反应、水气变换、甲烷化等反应。根据工艺形式的不同,生物质水热气化可以分为连续式、间歇式和流化床3种主要工艺。连续式适用于研究气化制氢特性、气化过程中的动力学特性;间歇式反应器装置相对简单,适用于几乎所有的

反应物料,可用于研究生物质气化制氢的机理和催化剂的筛选。流化床工艺得到的气体转化率相对较高,焦油含量低,但是工艺成本较高,设备复杂不易操作。

东京科技大学、日本东京大学、广岛大学等高校的多位教授经全面分析比较后表明,超临界水气化技术在经济性上比传统的生物质厌氧发酵、裂解、热解等气化技术有显著的优势^[11]。在超临界水气化的过程中,由于 CO_2 能被高压水所吸附,可实现与 H_2 的初步分离。由此得到的高压富氢气体可在高压下与膜分离及变压吸附技术进行集成,实现 CO_2 的富集分离、 H_2 的提纯和资源化利用。当此气体作为发电电池的燃料时,能够大幅地提高系统能量的综合利用率。夏威夷大学、日本东北大学、美国太平洋国家实验室、德国卡尔斯鲁厄研究中心等对超临界水气化的操作参数的影响、反应机理、催化剂、反应装置等方面进行了实验研究与理论分析并取得了显著的进展。近几年美国的GA公司正在筹建1套40 t/d的超临界水气化制氢的示范装置^[12]。

2.2 生物质水热液化技术

生物质水热液化主要是以水为反应介质,生物质为原料,经热解液化制取生物油的热化学转换过程^[13],通常反应温度为270~370℃,压力为10~25 MPa^[14],在此状态下水为液态,水在反应中既是重要的反应物又充当着催化剂,其主要产物有生物油、焦炭、水溶性物质及气体。生物质水热液化的实质是木质素、纤维素和半纤维素这3大组分的解聚和脱氧过程,木质素、纤维素、半纤维素被降解成低聚体后再经过脱羟基、脱水脱羧及脱氧形成小分子化合物,最后这些小分子化合物经过缩合、环化及聚合等二次反应生成新的化合物^[15],如图1所示^[16]。

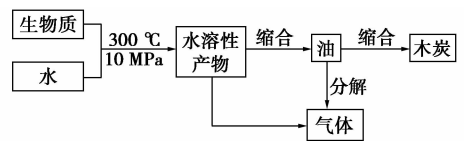


图1 水热液化反应路径

(上接第25页)

- [11] Cavenati S, Grande C A, Lopes F V S, et al. Adsorption of small molecules on alkali-earth modified titanosilicates [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 121 (1/2/3): 114 - 120.
- [12] 陈连璋. 沸石分子筛催化[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 1990.
- [13] 刘应书, 王曦. 微型变压吸附制氧机吸附剂的选择[J]. *低温与特气*, 2011, 29(3): 4 - 7.
- [14] Rama Rao V, Farooq S, Krantz W B. Design of a two-step pulsed

pressure-swing adsorption-based oxygen concentrator [J]. *AIChE Journal*, 2010, 56(2): 354 - 370.

- [15] Lü Y, Doong S J, Bülow M. Pressure-swing adsorption using layered adsorbent beds with different adsorption properties: II - experimental investigation [J]. *Adsorption*, 2005, 10(4): 267 - 275.
- [16] Xiao P, Zhang J, Webley P, et al. Capture of CO_2 from flue gas streams with zeolite 13X by vacuum-pressure swing adsorption [J]. *Adsorption*, 2008, 14(4/5): 575 - 582.
- [17] 王啸. 非等温变压吸附空分制氧过程的计算和优化[D]. 南京: 南京工业大学, 2003. ■

Selhan 等^[17]对木质素、纤维素、松木屑、米壳 4 种生物质在温度为 280℃, 停留时间为 15 min 的条件下进行高压水热液化制生物油。经 GC/MS 检测分析表明, 相对于松木屑、米壳的液化油, 木质素和纤维素的液化油的组分相对简单。木质素液化油的主要化学成分有邻苯二酚、甲氧基苯酚及 4-甲基邻苯二酚; 纤维素液化油的主要成分是 5-甲基-2-呋喃草醛、2-呋喃草醛、丙酸; 米壳和松木屑液化油除具有前 2 种液化油的成分外还有其他成分, 组成较复杂。Funazukuri 等^[18]在间歇式反应器中对磺酸木质素进行亚临界和超临界水液化, 结果显示, 在 400℃ 时生物油的产率是最高的且受到温度、水密度及停留时间的影响。经核磁共振氢谱分析, 生物油在较短的时间内就能生成, 并且其中的甲氧基团的含量比较高。陈玮^[19]将玉米秸秆放在高压反应釜中进行水热液化, 结果表明, 在温度为 390℃, 停留时间为 15 min 时, 生物油的产率和热值是最高的。徐玉福等^[20]将小球藻粉进行水热催化液化制备生物油, 结果表明, 在温度为 300℃, 停留时间为 20 min 时液化率可达到 39.87%, 经 FTIR 及 GC/MS 检测其基团发现其生物油的成分与化石燃油很接近, 且热值高达 26.09 MJ/kg。

与快速热解相比, 水热液化反应不用对原料进行干燥, 这在一定程度上达到了节能的效果。另外, 水热液化所得的生物油中含酚类物质较多, 酸、糖类、极性化合物及焦炭的含量相对较少^[21]。当前的研究者们都把注意力集中在如何通过减少有机物在水相的溶解量来增加生物油的收率, 现阶段典型的方法是在水热反应中加入强碱、碳酸氢盐及碳酸盐作为催化剂。此时焦炭的生成受到一定程度的抑制, 生物油的产率得到提高, 油品也得以改善。

2.3 生物质水热炭化技术

生物质的水热炭化是在温度为 150 ~ 350℃、压力为 1 400 ~ 27 600 kPa 下, 将生物质放入密闭的水溶液中反应 1 h 以上以制取焦炭的过程, 实际上水热炭化是一种脱水脱羧的煤化过程^[22]。与传统的裂解炭化相比, 水热炭化的反应条件相对温和, 脱水脱羧是一个放热过程, 可为水热反应提供部分能量, 因此, 水热炭化技术能耗较低。另外, 生物质水热炭化产生的焦炭含有大量的含氧、含氮官能团, 焦炭表面的吸水性和金属吸附性相对较强, 可广泛用于纳米功能材料、炭复合材料、金属/合成金属材料等^[23-26]。基于其简单的处理设备, 方便的操作方法, 其应用规模可调性相对较强^[27]。

生物质中含有纤维素、半纤维素、木质素、蛋白质、无机盐、脂肪及低分子糖类等, 所以水热炭化基本上都要经历水解、脱水脱羧、芳香化及缩聚等步骤, 在水热的初期阶段都会发生水解反应, 而水解所需的活化能比大部分裂解反应的低, 所以生物质的水热降解所需的温度更低。表 1 列出了生物质中各组分在水热、裂解条件下的降解温度^[28-30]。低分子有机物在 150 ~ 180℃ 发生水热炭化; 半纤维素在 150 ~ 190℃ 发生醚键的断裂生成低聚糖及单糖; 纤维素因为含有线型巨分子, 炭化温度一般在 220℃ 以上; 木质素中的芳醚键需要在 300℃ 以上才能裂解聚合。

表 1 生物质中各组分在水热、裂解下的降解温度 /℃

项目	低分子有机物	半纤维素	木质素	纤维素
水热	150 ~ 180	150 ~ 190	180 ~ 300	> 220
裂解	200	200 ~ 400	180 ~ 600	300 ~ 400

KUMAR 等采用两步水热法, 在温度为 150 ~ 190℃, 停留时间为 20 min 时, 碳酸钾存在的条件下对生物质进行水热炭化。通过控制其 pH 将半纤维素和木质素从纤维素中分离出来, 将余液在 200℃ 进一步炭化以制备炭产品。木质素和半纤维素被抽离后, 纤维素的反应性和表面积都得以增加, 糖类转化率和水解速率都有所提高。美国 Hoekman 等^[31]在 215 ~ 295℃ 的水热温度下研究了木质素类生物质固、液、气三相产物的性质和分布, 发现在温度为 225℃ 时糖类的回收率最高, 在温度为 255℃ 时炭的能量密度最高。由此可见, 通过对反应温度和停留时间的控制, 可以使生物质中的组分反应完全并达到产物的分离和提纯的目的。

3 结语与展望

近年来国内外的学者们围绕生物质的水热气化、水热液化、水热炭化做了大量的研究工作, 作为一种高效的生物质转换技术, 水热法在生物质的处理、预处理及其资源化利用方面具有巨大应用潜力。但是就目前的研究状况, 水热技术还有一些问题值得探讨: ①为生物质的水热气化、水热炭化寻找绿色、经济、高效、寿命长的催化剂以及催化剂的回收利用途径; ②对反应过程中的动力学机理、多相流动力学及传热传质规律做更深入的研究, 由此来调节水热反应的产物分布, 提高产物收率, 改善产物品质; ③设计先进的高温高压反应器, 优化反应的工艺参数, 降低水热液化油的黏度, 使之可以直接用于动

力装置;④现存的生物质液化工艺不能获得直接供使用的运输原料油,需要经过进一步的精炼和分离,生物质液化油的分离提纯方法还存在很大的改进空间。由于存在以上的问题,生物质水热技术还有待更深入的研究、开发和完善,在未来几年,它将在生物质能转换和资源化应用中占据重要地位。

参考文献

- [1] 程世庆,尚琳琳,张海清. 生物质的热解过程及其动力学规律[J]. 煤炭学报,2006,31(4):501-505.
- [2] 李滨,徐文辉. 生物质资源及其利用技术[J]. 机电产品开发与创新,2011,24(1):21-23.
- [3] 蒋恩臣,何光设. 稻壳、锯末成型燃料低温热解特性试验研究[J]. 农业工程学报,2007,23(1):188-191.
- [4] 阎维平,陈吟颖. 生物质混合物与褐煤共热解特性的试验研究[J]. 动力工程,2006,26(6):865-893.
- [5] 孔令照,李光明,贺文智,等. 超(亚)临界水热法处理有机废物的研究进展[J]. 化工进展,2006,25(5):469-474.
- [6] Medoll M. Treatment for oxidation of organic material in supercritical water; US,4338199[P]. 1982-07-06.
- [7] Elliott D C, Sealock L J Jr, Scott Butner R. Product analysis from direct liquefaction of several high-moisture biomass feedstocks[J]. Pyrolysis Oils from Biomass,1988,376(1):179-188.
- [8] Sevilla M, Fuertes A B. Chemical and structural properties of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of saccharides[J]. Chem-Eur J,2009,15(16):4195-4203.
- [9] Gao Ying, Chen Hanping, Wang Jun, et al. Characterization of products from hydrothermal liquefaction and carbonation of biomass model compounds and real biomass[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology,2011,39(11):893-900.
- [10] Hao X H, Guo L J, Mao X, et al. Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2003,28(1):55-64.
- [11] Matsumura Y. Biomass gasification in near-and supercritical water: Status and prospects[J]. Biomass and Bioenergy,2005,29(4):269-292.
- [12] Hong G T, Spritzer M H. Supercritical water oxidation[C]//Proceedings of 2002 US DOE Hydrogen Program Review, May 6-10, 2002, Golden, CO, USA.
- [13] 傅木星,袁兴中,曾光明,等. 稻草水热法的实验研究[J]. 新能源及工艺,2006,34(5):34-38.
- [14] Behrendt F, Neubauer Y, Oevermann M, et al. Direct liquefaction of biomass review[J]. Chemical Engineering Technology,2008,31(1):667-677.
- [15] 孙培勤,臧哲学,孙绍晖,等. 生物质高压液化生物油的研究进展[J]. 现代化工,2008,28(3):22-26.
- [16] 史仲平,华兆哲. 生物质和生物能源手册[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [17] Selhan K, Thallada B, Akinori M, et al. Comparative studies of oil compositions produced from sawdust, rice husk, lignin and cellulose by hydrothermal treatment[J]. Fuel,2005,84(1):875-884.
- [18] Funazukuri T, Wakao N, Smith J M. Liquefaction of lignin sulpho-nate with subcritical and supercritical water[J]. Fuel,1990,69(1):349-353.
- [19] 陈玮. 玉米秸秆水热法催化液化研究[J]. 河南师范大学学报,2011,39(3):144-147.
- [20] 徐玉福,俞辉强,朱利华,等. 小球藻粉水热催化液化制备生物油[J]. 农业工程学报,2012,28(19):194-199.
- [21] Saqib Sohail Toor, Lasse Rosendahl, Andreas Rudolf. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies[J]. Energy,2011,36(5):2328-2342.
- [22] 吴倩芳,张付申. 水热炭化废弃生物质的研究进展[J]. 环境污染与防治,2012,34(7):70-75.
- [23] Yu Guobin, Sun Bo, Pei Yan, et al. Fe₃O₄@C spheres as an excellent catalyst for fischer-tropsch synthesis[J]. Journal of the American Chemical Society,2010,132(3):935-937.
- [24] Ni Yonghong, Jin Lina, Zhang Li, et al. Honeycomb-like Ni@C composite nanostructures: Synthesis, properties and applications in the detection of glucose and the removal of heavy-metal ions[J]. Journal of Materials Chemistry,2010,20(31):6430-6436.
- [25] Kang Wenjun, Li Haibo, Yan Yan, et al. Worm-like palladium/carbon core-shell nanocomposites: One-step hydrothermal reduction-carbonization synthesis and electrocatalytic activity[J]. Journal of Physical Chemistry C,2011,115(14):6250-6256.
- [26] Gao Minrui, Xu Weihong, Luo Linbo, et al. Coaxial metal nano/microcables with isolating sheath: Synthetic methodology and their application as interconnects[J]. Advanced Materials,2010,22(17):1977-1981.
- [27] KuboS, Demir Cakan R, Zhao Li, et al. Porous carbohydrate-based materials via hard templating[J]. Chemsuschem,2010,3(2):188-194.
- [28] Kumar S, Loganathan V A, Gupta R B, et al. An assessment of U(VI) removal from groundwater using biochar produced from hydrothermal carbonization[J]. J Environ Manage,2011,92(10):2504-2512.
- [29] Groenli Mg V G, Di Blasi C. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood[J]. Ind Eng Chem Res,2002,41(17):4201-4208.
- [30] Libra J A, Ro K S, Kamman C, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: A comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis[J]. Biofuels,2011,2(1):71-106.
- [31] Hoekman S Kent, Rajasekhar Balasubramanian, Ganesh K Parshetti, et al. Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches[J]. Bioresource Technology,2013,135(1):683-689. ■