

生物质能源利用研究进展

贾意久, 石雅丽*

内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010051

摘要 围绕生物质能源原料的来源、原料的处理、生物质转化技术、生物质能源的应用、生物质能源的发展前景5个方面, 讨论了生物质能源利用的现状和存在的不足。虽然生物质能源研究蓬勃发展, 但是仍有一些地方可以改进: 在原料产地就近建厂, 降低原料成本; 微藻不占用土地, 是一种可行原料; 原料预处理需要综合考虑效益与成本; 对于生物质转化技术的选择, 生化与热化学转化相结合可能是一个好的方案; 生物质能源的应用方面可以进行生物精炼, 提高生产效能, 此外, 生物燃料电池具有巨大发展潜力。

关键词 生物质能源; 生物质处理; 生物乙醇; 生物柴油; 生物沼气; 生物燃料电池

目前, 化石能源虽然满足世界能源需求的80%以上, 但其不可再生, 同时它的开采与应用对空气、土地和水造成了严重的污染。随着化石能源枯竭以及环境污染与日俱增, 从石油经济向生物经济的转变已成为全球关注的焦点, 其中, 生物质能源备受关注。

世界生物能源协会(World Bioenergy Association, WBA)提供的2021全球生物能源统计结果显示, 21世纪以来, 包括生物质、地热和太阳能热在内的可再生能源在全球热量生产中的份额翻了一番。2019年, 97%的可再生能源热量来自生物质, 其中53%来自固体生物质, 25%来自城市固体废物。欧洲是生物质发电厂制热的世界领先者, 在全球占有88%份额。2019年, 全球生产了1590亿L生物燃料, 美洲占主要地位, 生产全球70%的生物

燃料, 欧洲占15%。2019年, 全球生产了623亿 m^3 沼气, 其等效能源含量为1.43 EJ。

从《中国能源大数据报告(2022)》显示的中国近年能源消费结构数据来看, 煤炭消费占比呈下降趋势, 2018年跌至60%以下, 占比持续下降, 清洁能源消费占比在持续提升, 清洁能源消费占能源消费总量的比重从2012年的14.5%上升到2022年的25.5%。总的来说, 在中国能源构成中煤炭处于主体地位, 清洁能源消费占比在持续提升, 生物质能源发展潜力巨大。

根据国际能源署的定义, 生物质是来自生物来源的任何有机物, 并且是可再生的, 包括陆生或水生植物材料、动物产品和粪便、食品加工和林业副产品以及城市废物(图1)。生物质资源包括作为能源使用的有机废物、农林生物质和种植在边缘土

收稿日期: 2022-07-25; 修回日期: 2023-01-26

基金项目: 内蒙古自治区自然科学基金项目(2020MS03030)

作者简介: 贾意久, 硕士研究生, 研究方向为产纤维素酶微生物, 电子信箱: 3234180298@qq.com; 石雅丽(通信作者), 讲师, 研究方向为微生物资源发掘与应用, 电子信箱: shiyali2005@126.com

引用格式: 贾意久, 石雅丽. 生物质能源利用研究进展[J]. 科技导报, 2023, 41(16): 55-75; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2023.16.005

地上的各种生物质资源。现有生物质资源总量相当于5.4亿t标准煤,其中2.8亿t可用作能源。随着有机废弃物的增加和边际土地的开发,到2050年,中国的生物质资源将达到140万t。生物能源作为清洁能源的潜力大约相当于2.7亿t标准煤^[1],使用生物质能源可以减少对化石资源依赖、减少温室气体排放以及提高燃料供应安全。

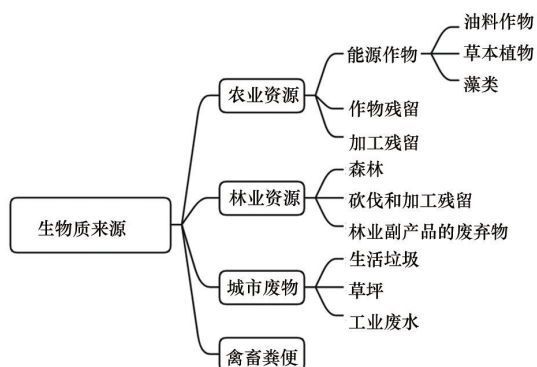


图1 生物质来源

1 生物质能源原料

适用于生物质能源生产的原料可总结为以下3代(图2)。

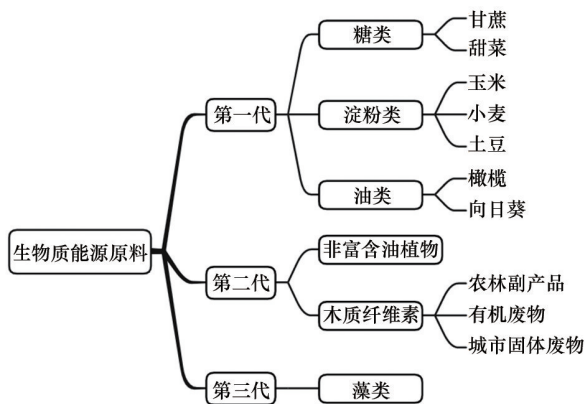


图2 生物质能源原料

第一代原料包括富含糖(甘蔗、甜高粱、甜菜等)、淀粉(玉米、小麦、大麦、土豆等)和油(橄榄、棕榈、向日葵、椰子等)的植物,主要用于生产第一代生物乙醇和生物柴油^[2]。作为最早研究的生物燃

料,它们的工业生产技术现在已经成熟,这些生物燃料已经用于车辆或船舶。例如,2018年,美国所用的生物乙醇占生物燃料总量的46%,同年,全球生物乙醇生产市场达到1100亿L^[3]。然而,第一代生物质能源原料主要利用粮食作物,这种原料的生产不仅依赖于化肥,而且占用农业土地,所以它们会与粮食作物或饲料生产竞争。

第二代原料主要包括含油量低的植物(杨树、秸秆、麻风树、椰树、橡胶、木棉)和木质纤维素生物质,比如不可食用的作物(芒草、柳枝稷和芦苇金丝雀草),以及农业、工业和森林废弃物或者残留物。与第一代能源原料相比,第二代原料的生产更具有可持续性,在退化、废弃、贫瘠、闲置和未充分利用的土地上种植能源作物不仅可以避免与粮食作物争地,而且可以阻挡风沙、减少土地退化、防止洪灾、吸收CO₂和提高土壤质量^[4]。此外,种植的能源作物都有C₄光合途径,比C₃植物的光合作用效率更高,而且对肥料的需求低,对疾病的敏感性低。第二代能源原料中秸秆的作用更为突出,秸秆具有多种用途,如动物饲料、床上用品、蘑菇生产基质或燃烧发电。秸秆是粮食生产的副产品,谷物秸秆作为生物质能源原料可以提高作物利用率。除了传统的农业应用外,有一部分秸秆会留在田间恢复土壤碳库^[5]。

第三代原料主要包括富含纤维素、脂质和蛋白质的蓝藻和微藻,这是近几年新开发的原料。藻类结构简单,通过光合作用将大气中的CO₂合成生物质。据报道用于生产生物柴油的藻类有小球藻、隐甲藻和细柱藻^[6],它们的含油量在20%~50%,其中小球藻是研究得最多的藻类,它是生产生物柴油的很好的原料。藻类的主要优势有:可以在广阔的海面上进行养殖;单位面积内的产量远高于陆地生物质;生长过程不占用耕地;不需要喷撒农药和施加化肥而且节约淡水资源;繁殖速度快,藻类可以在种植后的10 d内收获;光合作用效率高,大多数藻类的光合效率为6%~8%,利用藻类生产生物柴油的生产力是大豆或油菜籽等传统油料作物的200倍^[7]。藻类最大的优点是木质素的含量非常低,这降低了木质素的去除成本。藻类作为生物质能源

原料的缺点包括:易受天气影响,易受细菌、原生动物、浮游动物或其他藻类的污染。有研究者预言用第三代原料生产生物质能源是满足全球能源需求效率最高的方式^[8]。

生物质能源原料主要成分是木质纤维素,它主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,每种聚合物的含量因不同来源的木质纤维素材料而不同(表1^[11~23])。纤维素是由葡萄糖单体通过 β -1,4-糖苷键连接形成的均聚物,大约20~300条纤维素链通过氢键和范德华力聚合,形成结晶和非晶形的纤维^[9]。半纤维素是由2种或更多种单糖(包括五碳糖和六碳糖)组成的非晶形短链杂聚物^[10],半纤维素由于缺乏晶体结构,易于水解。木质素是使用木质纤维素最大的障碍,是由苯丙烷单元通过碳-碳键和醚键连接而成的无定形聚合物。

表1 几种重要的木质纤维素原料中的纤维素、半纤维素和木质素的含量

生物质种类	纤维素含量/%	半纤维素/%	木质素/%
硬木	40~55	24~40	18~25
软木	45~50	25~35	25~35
稻草	36~47	16~35	6~36
稻壳	33~42	14~29	18~34
麦秆	30~43	19~45	8~22
甘蔗渣	38~45	17~33	4~34
玉米秆	52	31	18
玉米穗轴	39~52	24~35	13~20
烟草残渣	42~44	29~42	15~27
大麦秆	35	54	79
草	25~40	35~50	10~30
芒草	40~53	18~26	20~27
柳枝稷	40~45	20~32	12~20
叶子	15~20	80~85	0
棉花秆	38~43	21~34	21
橄榄种子	53	12	22
可可壳	13	11	13
花生壳	25	39	34
杨树	42~49	16~23	21~29
柳条	36~39	21~22	119~20
桉树	34~51	9~30	21~39
橡树	34~43	22~26	28~35
云杉	25~47	10~21	32~35
软木茎	45~50	25~35	25~35
山毛榉	45~51	28~32	20~22
落叶松	59	13	20
松树	34~46	20~35	26~34

2 生物质原料的处理

生物质原料处理的主要目的是破坏纤维素的结晶区,去除木质素和半纤维素^[24],增加酶或菌与纤维素的接触面积,提高原料降解率(图3)。

根据目前的研究结果,影响生物质降解率的因素包括材料的孔隙率、可及的表面积、纤维素的结晶度、纤维素和半纤维素的聚合度以及半纤维素的乙酰化程度^[25]。有效降解生物质原料的关键点主要集中在:(1) 增加可及的表面积;(2) 纤维素和半纤维素的解聚;(3) 修饰木质素结构,使其溶解;(4) 最大化酶促消化率;(5) 最小化糖损失;(6) 最小化生产成本。

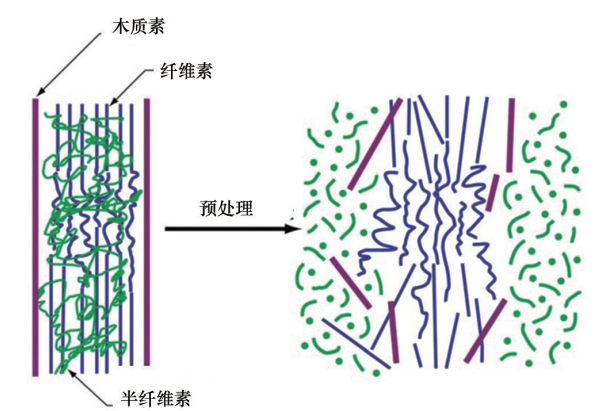


图3 木质纤维素处理示意

生物质原料处理方法包括物理法、化学法和生物法。其中,物理法包括机械粉碎、超声波处理、蒸汽爆破处理和微波辐射;化学法包括碱处理、酸处理、臭氧分解、有机溶剂处理和离子液体处理;生物法主要是使用纤维素酶或产纤维素酶微生物来分解木质纤维素。

2.1 物理法

2.1.1 机械粉碎

机械粉碎可以减小生物质原料的颗粒尺寸,使材料变得疏松,增大了材料比表面积。切碎后原料的尺寸通常为10~30 mm,而碾磨或研磨后为0.2~2 mm^[26]。与普通球磨相比,可使用不同的研磨工艺来改善木质纤维素材料的消化率,包括两辊研磨、锤式研磨、胶体研磨和振动研磨工艺^[27],但该过

程能耗较高。Inoue等^[28]研究表明,球磨处理同时提高了葡聚糖和木聚糖消化率,能有效降低酶负荷。采用加压热水联合球磨处理缩短了处理时间。经加压的热水(160℃, 30 min)和球磨(20 min)处理的桉树总糖产量约为70%,纤维素酶负荷为4 FPU/g底物。该产率与加压热水处理(200℃, 30 min)或球磨(40 min)处理样品的产率相当。同时,生物质原料的颗粒并不是越小越好,比如纤维素酶的作用效果并不是一直随粒径变小而增大的,是随着结晶度的变化而变化的,对稻草来说,粉碎至300目以上并无实际意义^[29]。机械粉碎法的优点是可提高后续反应的接触面积;缺点是耗能较大,且只能在有限的范围内提高酶解效率。

2.1.2 超声波处理

超声波处理的原理是木质纤维素和溶液相接触,超声波产生剪切力,形成机械振动,从而损坏原来木质纤维素的结构,进而提高纤维素降解率^[30]。Rolz^[31]提出,超声波(20 kHz, 40℃)处理甘蔗渣,使酶糖化率提高了200%以上。而且,由于声学流和局部微湍流,超声波影响了动态吸附酶机制。Yachmenev^[32]用超声波处理木质纤维素后,葡萄糖产量增加21.3%。随着超声波处理时间的增加,葡萄糖产量的增加几乎是线性的。

2.1.3 蒸汽爆破处理

蒸汽爆破是将切碎的生物质经过几秒(30 s)到几分钟(20 min)的高压饱和蒸汽处理,然后突然降低压力。蒸汽爆破是半纤维素自水解而产生的机械力和化学效应的结合。水在高温下也可以充当酸^[33],酸的形成对处理效率有重要影响。由于压力的突然降低,纤维爆炸减压而分离,这一过程导致半纤维素降解和木质素转化,从而增加了纤维素水解的潜力。当木材组分暴露在高温蒸汽中,乙酸被释放出来,进一步催化组分聚合物的水解反应。蒸汽爆破处理后可以得到大量的低聚糖,而原料会产生直径在10~20 nm的小孔,有利于后续的酶解或提取。在最优的处理条件下,工业醋渣中木聚糖、葡聚糖和阿拉伯聚糖的提取率分别为71.62%、29.47%和22.21%,后续酶解过程中水解速率比未处理提高了13倍^[34]。

蒸汽爆破的优点有:对木质纤维素的破坏程度较大、效率高、操作方便、可间歇也可以连续工作^[35]以及糖的回收率高。它的缺点包括木质素中的碳水化合物基质破坏不完全,导致可溶性木质素组分的沉淀和冷凝,这会破坏半纤维素中的木聚糖片段,同时在较高温度下产生发酵抑制剂,从而使生物质不能利用完全,而且该方法要采用高压设备,设备造价高,工业化利用成本高。

2.1.4 微波辐射

微波主要作用于物料中的极性分子,使其由于电场方向的交替变化而以高速改变方向产生摆振,在这种高速摆振状态下,分子间急剧碰撞、摩擦,产生大量的热量。微波辐射加速了生物、化学和物理过程^[36]。微波辐射的效果受木质纤维素材料的介电特性影响。同时,微波辐射可与其他物质组合辅助生物质处理,比如与水、碱、酸、离子液体和盐等^[37]。与传统碱处理相比,微波辐射辅助碱处理可在更短的时间内从小麦秸秆中去除更多的半纤维素和木质素^[38]。微波辐射与稀酸(0.5% H₂SO₄, w/v)在160℃, 10 min条件下处理小麦秸秆,总糖产量最高为(651±7) mg/g 秸秆,产率为84%^[39]。微波辐射的优点为生物质处理和水解一步完成^[40],使该过程具有经济吸引力,微波辐射还会加速纤维素在离子液体中的溶解。目前,微波辐射是在实验室规模进行的,设备还非常小,很难进行工业应用。

2.2 化学法

2.2.1 碱处理

碱处理是常温常压下用NaOH、KOH、Ca(OH)₂和氨水等碱处理生物质。研究发现,NaOH比其他的碱在增加纤维素的内表面积,降低聚合度和结晶度以及破坏木质素结构方面更有效^[41]。但是,稀碱处理对木质素含量大于26%的针叶材没有效果。Ca(OH)₂是另一种广泛使用的碱,它还可以从半纤维素中去掉乙酰基,减小酶的空间位阻^[42]。2种或多种处理组合,可以提高生物质降解效率。如0.5% KOH和2.0% Ca(OH)₂与2.5% KOH效果相当,获得甲烷总产率为271.38 mL/g VS,比未处理的玉米秸秆高79.9%^[43]。

碱处理的优点是可以有效地从生物质中去除

木质素,具有较强地降低结晶度能力,同时,相对其他生物质处理方法,碱处理成本低,效率高,因此是常用的处理方法之一。在碱处理过程中,产生的抑制剂较少。糖可以转化为有机酸,包括糖精酸、乳酸和甲酸以及各种二羟基和二羧酸;缺点是碱处理后需用大量的酸中和,此外碱液易腐蚀设备,且碱处理后副产物较多,黑液去除需要相对较高的价格,可能会限制其应用。因此,一些研究人员将重点放在黑液回收上^[43],以降低成本和污染。

2.2.2 酸处理

酸处理的主要原理是化学水解,它可以使半纤维素和木质素溶解,并使纤维素结构松散易于酶催化。酸处理包括无机酸和有机酸,如盐酸、硫酸、醋酸、硝酸和磷酸。使用浓酸会产生抑制性化合物,这会使处理作用减弱,而且使用浓酸需要耐腐蚀的设备,因此常用稀酸来处理。在稀酸处理下,糖脱

水可使戊糖生成 2-糠醛,己糖生成羟甲基糠醛(HMF)^[44],同时糠醛进一步降解为乙酰丙酸和甲酸。酸水解物中也存在大量芳香族化合物,其中大部分来源于木质素降解。稀酸处理过程有 2 种类型:短时间内的 高温和较长时间的 较低温度(120℃)。稀硫酸据报道具有很高的水解产率,是最广泛使用的酸。用稀硫酸处理百叶草的处理液可产生 21.02% 的总糖、3.22% 的木质素和 3.34% 的乙酸,并产生低水平的抑制剂^[45]。Bondesson 等^[46]提出,用稀硫酸在 200℃ 下处理玉米秸秆 10 min 后,葡萄糖的产率为 78%。

生物质的酸处理原料是廉价的,硫酸和盐酸比较便宜(表 2^[63])。高温下酸的存在可能具有腐蚀性,因此,该过程需能承受这些条件的特定反应容器。另外,在处理后需要用大量的碱液来中和残留的酸而且酸处理产生的抑制剂也需要除去。

表 2 木质纤维素不同处理方法的优缺点

预处理方法	优点	缺点
机械粉碎	降低纤维素的结晶度和聚合程度,减小粒径以增加比表面积和孔径	能耗高
蒸汽爆破	木质素被转化而且半纤维素被溶解,成本较低,葡萄糖产量较高	半纤维素降解不完全,工业化成本高
超声波	操作简单,成本低	很难进入工业化应用
微波辐射	效率高,产糖量高	规模小,很难工业化应用
浓酸	葡萄糖产率高,环境温度要求比较低	酸的成本高,需要回收,需要耐腐蚀的设备,浓酸是有毒的而且危险
稀酸	在过程结束时糖的高回收率,有毒产物产生较少	还原糖的浓度相对较低,降解产物的生成
碱	纤维素的聚合程度和结晶度的降低,木质素结构的破坏	费用高,不用于大型工厂
氨纤维扩张	增加比表面积;减少抑制剂的形成,不需要小粒径的生物质	对木质素的降解效果不是很好,大量氨的成本高
臭氧分解	有效去除木质素含量,不产生有毒残留物,反应在常温常压下进行	需要大量臭氧,成本较高
有机溶剂	导致木质素和半纤维素水解	溶剂需要回收或者除去,成本高
离子液体	合成工艺简单,可回收的绿色溶剂	残留的离子液体可能会影响纤维素酶酶活和发酵产糖量
生物法	能去除木质素,降低纤维素的聚合程度,半纤维素部分水解,环境条件温和,能耗低	速度很慢,效率低,商业应用比较难

2.2.3 臭氧分解

臭氧是一种氧化剂,它通过攻击芳香环结构来降解木质素,但不影响半纤维素和纤维素。研究发现它可破坏例如甘蔗渣、松树、花生、棉秸秆、小麦

秸秆、黑麦秸秆和杨木屑的结构^[47]。臭氧分解可以在常温常压下进行,并且不会产生影响后续水解和发酵的有毒残留物。水分含量和生物质类型会影响臭氧分解效果。Miura 等^[48]研究了臭氧分解和湿

盘粉碎(wet disk milling, WDM)2种方法联用来处理日本雪松,结果发现如果水分含量超过40%,水将材料包裹起来,臭氧气体必须穿过水层才能到达材料,臭氧消耗量减少,木质素的去除效果变差。臭氧处理后可以提高湿盘铣削的效率,进而提高葡萄糖和木糖的回收率,分别为68.8%和43.2%。臭氧分解可以使用臭氧和氧气的混合气来处理纤维素,臭氧分解的主要缺点是臭氧的成本较高。

2.2.4 有机溶剂处理

有机溶剂工艺使用有机或水性有机溶剂与无机酸催化剂的混合物从木质纤维素生物质中提取木质素。已经使用了多种有机溶剂混合物,包括甲醇、乙醇、丙酮、乙二醇和四氢糠醇^[49]。一些有机或水性有机溶剂,也可以在较高温度下添加某些有机酸用作催化剂,或者单独作为催化剂,例如草酸、乙酰水杨酸和水杨酸^[50]。通过基于甘油的自催化有机溶剂处理对麦草进行处理,可去除70%的半纤维素和65%的木质素^[51],这也导致98%的纤维素保留。一种改良的有机溶剂处理方法为在温和条件下使用乙醇,再经过过氧化氢处理,得到的水解产物含有26.9 g/L的还原糖^[52]。Hideno等^[53]研究发现,将醇基有机溶剂处理与球磨结合用于日本柏的处理可显著提高酶消化率并降低所需的有机溶剂处理强度。还观察到,在温和条件下使用醇基有机溶剂处理和短时间球磨的组合对日本柏树的酶消化率具有协同作用。有机溶剂工艺已被广泛用于提取高品质木质素。由于能有效去除木质素,处理后的生物质90%以上被水解。该方法的主要缺点是溶剂和催化剂的成本高(表2),回收溶剂可以大大降低成本。另一方面,因为有机溶剂易燃,使用不当会引起火灾和爆炸,所以必须采取安全措施;有机溶剂也是酶促水解的抑制剂,酶促水解前必须

将其除去,因此这2方面会增加生产成本。

2.2.5 离子液体处理

离子液体(ionic liquid, IL)处理也是一种常用的高效去除木质素的方法,离子液体通常是大的有机阳离子和小的无机阴离子的综合作用,由于氯离子、甲酸盐、乙酸盐或烷基磷酸盐等阴离子的存在,离子液体能够在高温下与纤维素形成氢键。Liu等^[54]使用1-乙基-3-甲基磷二甲基磷酸盐离子液/二甲基硫化物(质量比1:0.5)处理松木,在105℃下8 min内就可以溶解松木。毕志豪等^[55]利用氯化铵四水合物熔盐法进行生物质处理,该方法几乎可以完全去除生物质中的碳水化合物。离子液体具有很好的化学和热稳定性,而且毒性较低^[56],但是生物质中残留的离子液体可能会干扰水解酶的活性和下游的发酵步骤,进而影响最终的糖和生物燃料产量。通过闪蒸可以从反溶剂中回收离子液体,并可以重复使用^[57]。此外,需要开发技术来从提取纤维素后的溶液中回收半纤维素和木质素。

2.3 生物法

生物法是应用酶或微生物来降解木质纤维素的一种处理方法。它可以单独处理木质纤维素,也可以与上述几种方法组合处理。纤维素的酶法降解需要纤维素降解酶系的酶解作用,这需要多种纤维素酶的协同作用才能将纤维素转化成葡萄糖(图4)^[59]。数量庞大且种类丰富的木质纤维素降解酶,它们结构各异,作用方式不同,但是根本机制均在于破坏化学键使木质纤维素结构裂解^[58],多种纤维素酶协同作用将纤维素水解。这些酶大多属于碳水化合物活性酶类数据库(Carbohydrate—Active Enzymes database, CAZy)^[60]中的碳水化合物酯酶(Carbohydrate esterase, CE)家族和糖苷水解酶家族(Glycoside hydrolase, GH)。

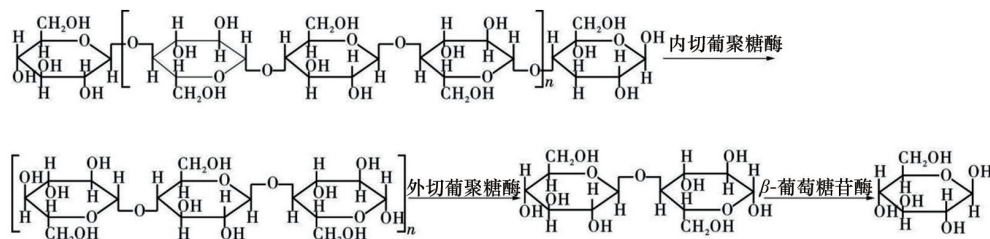


图4 纤维素酶组分协同水解纤维素

纤维素酶系统主要由3种酶组成:内切葡聚糖酶(EC3.2.1.4)、外切葡聚糖酶(EC3.2.1.91)和 β -葡萄糖苷酶(EC3.2.1.21)^[61]。内切葡聚糖酶主要作用在纤维素的非结晶区,是纤维素酶系中最早攻击纤维素原料的纤维素酶,它随机攻击 β -糖苷键,释放不同长度的低聚物,如纤维二糖,使链长变短。外切葡聚糖酶是微生物纤维素降解酶系的主要成分,作用于结晶区,从纤维素分子的还原端或非还原端切割糖苷键,水解产物是纤维二糖。 β -葡萄糖苷酶将纤维二糖或纤维低聚物水解为两个葡萄糖分子^[62]。生物法在降低纤维素聚合度的同时可以去除木质素以及部分半纤维素,而且不需要化学试剂,能耗较低。缺点是需要温和的条件而且商业应用效果不佳。

3 生物质转化技术

生物质转化技术是为了将原料中的化学能转化为更易使用的气态或液态能量载体。生物质转化为燃料的主要途径为热化学转化和生化转化。

3.1 生物质热化学转化技术

3.1.1 热解

热解是在没有氧气的高温条件下,将有机材料进行热化学分解,这个过程中有机物的化学成分和物理状态会发生变化^[64]。通常有机物质的热解产生三相物质,气态产品包括一氧化碳和氢气,工业上称为合成气,以及甲烷、短烃链气体和二氧化碳。这个过程还产生液体产品,在工业上称为生物油和焦油,包括脂肪族和芳香族化合物、酚类、醛类和左旋葡聚糖、羟基乙醛、烃链和水。此外,热解产生富含碳的固体残留物,俗称焦炭或生物炭。

热解通常在工业上分为缓慢热解、闪热解和快速热解3种主要类型,具体取决于过程的时间和温度。缓慢热解通常在不超过500℃的相对较低的温度和缓慢的加热速率下进行,每秒加热0.1~2℃。缓慢热解中的主要产物是焦炭和焦油。闪热解的加热速率可达每秒2500℃,整个过程可以在0.1~0.5 s的时间内完成,加热温度400~600℃,甚至可能达到1000℃,闪热解的主要产物是生物油,可达

(75~80) wt%^[65]。快速热解接近闪蒸热解,但在较慢的加热速率下进行。快速热解产品的主要成分是生物油和沼气。微波加热可用于快速热解,生物质吸收微波辐射后缩短了热解反应的起始时间,所需的能量也大大减少。热解可以通过微波加热(200~300℃)在相对较低的温度下启动^[66]。

最新的生物质热解技术包括太阳能热解和等离子体热解。太阳能热解以集中的太阳能作为生物质热解反应所需的热源。太阳能升级了生物质能,太阳能被添加到已经储存在生物质中的化学能中。此外,较高的加热速率和较高的温度有利于气体的形成,松树锯末在2000℃,加热速率为50℃/s的条件下通过太阳能热解产生63.5 wt%的气体^[67]。等离子体是一种电离气体,它由几乎相等数量的正离子和负电子组成。等离子体分为热等离子体和冷等离子体2类。热等离子体用于生物质热解有许多优点,热等离子体的高能量和温度促进快速热解反应,从而增加气体产生并减少重焦油的产生^[68]。Huang等^[69]的研究表明,等离子体中的活性氢对于脱氢反应非常重要,脱氢反应是额外氢气的主要来源。

3.1.2 气化

生物质气化是一种广泛使用的热化学过程,用于获得比原料本身更有价值和潜在应用的产品^[70]。气化是将固体或液体原料转化为合成气。合成气用作化学原料或直接用作燃料来发电或者供热。与焚烧或沼气池中的沼气等替代方案相比,气化的发电效率更高。气化过程包括以下阶段:干燥、热解、氧化(燃烧)、还原(焦气化)和裂化。

通常,生物质原料中的含水量为5%~35%,干燥步骤将其降低到5%以下。在热解步骤中,用有限的氧气或空气将生物质从200℃加热到700℃。在这些条件下,生物质中的挥发性成分被气化。挥发性蒸气是 H_2 、CO、 CO_2 、 CH_4 、焦油气体和水蒸气的混合物^[71]。热解过程中还会产生焦油和焦炭,供应给气化炉的氧气与可燃物质发生反应,产生 CO_2 和 H_2O 。其中一些 CO_2 和 H_2O 随后与热解产生的焦炭接触时被还原为CO和 H_2 。生物质通过这一系列反应产生可燃气体,如 H_2 、CO和 CH_4 。

3.1.3 水热液化

生物质的水热液化是指生物质在高压热水环境中经过足够时间的处理,固体生物聚合物结构分解为主要的液体组分,从而将生物质转化为液体燃料的热化学过程^[72]。典型的水热处理条件为 523~647 K 的温度和 4~22 MPa 的工作压力。与热解相比,水热液化具有低工作温度、高能效和低焦油产率的优点。

水热液化主要产物是液态生物原油以及气相、水相和固相副产物。与其他工艺相比,该工艺的产品流具有高能量含量和增强热回收的独特特征^[73]。水热液化主要处理 2 类原料,即木质纤维素生物质(干原料)和藻类生物质(湿原料)。干原料的主要部分是纤维素、半纤维素和木质素。另一方面,湿原料包括脂质、蛋白质、碳水化合物和藻类。水热液化是湿原料转化为燃料能量的合适工艺。由于原料和水热液化产物的复杂性,以及复杂的中间反应,水热液化的确切机制或途径仍然不清楚。

3.1.4 重整技术

重整技术主要包括蒸汽重整、光催化重整、自热重整和干法重整。蒸汽重整是最常见的重整技术,可将天然气转化为氢气。蒸汽重整通常在高温(400~800℃)和大气压下进行,有时在高压下进行^[74]。蒸汽重整的工作温度取决于反应物的类型,其中较高的烃链需要较高的反应温度才能更好地转化,需要催化剂(通常是金属催化剂)具有承受烧结温度的能力。虽然这项技术比较成熟,副产品最少,但由于这种反应本质上是吸热的,这个过程需要输入大量的能量来维持工作温度。

含氧烃的蒸汽重整技术是最可行的重整技术,具有高氢选择性和最少的副产物产量。多元醇的含氧烃存在一个氧原子,它削弱了 C-C 键,导致 H 和 CO 之间更容易分裂^[75]。乙醇和甘油是用于重整技术研究的常见多元醇。甘油蒸汽重整的剩余挑战之一是高转化率与高选择性的氢气生产。

生物质的光催化重整已发展成为该领域发展最快的应用之一。生物质作为一种光催化原料,它可能比传统的原料(如醇、糖和酸)更具经济可行性。水裂解仍然是光催化制氢的主要方式。生物

质的光催化转化为高附加值产品已成为传统催化工艺的有希望的替代方案^[76]。与传统的化学催化方法相比,光催化反应通常在环境大气压和温度下进行,因为使用的是光子而不是热能。这种温和的过程可以方便地控制木质纤维素中某些键的选择性裂解,以获得具有有价值的芳族单元和保留官能团的有价值的化学品。

自热重整,也称为氧化蒸汽重整,是部分氧化过程和蒸汽重整的组合。自热重整具有更高的能源效率,改善了系统温度控制,减少了热点的形成,并避免了催化剂因烧结或积碳而失活^[77]。然而,自热重整氢气产量低,而且难以控制稳态操作,催化剂的利用率未得到优化^[78]。

干重整,也称为 CO₂ 重整,是含氧化合物和 CO₂ 之间的重整反应,产生合成气。CH₄ 干重整作为 CO₂ 高效转化技术之一,因其既能同时利用 2 种温室气体 CH₄ 和 CO₂ 且转化产物中 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) \approx 1$,又能够直接作为后续铁基催化剂上 Fischer-Tropsch 合成和合成二甲醚的原料,被认为是 CO₂ 循环利用的理想途径之一^[79]。

3.2 生物质生化转化技术

生物化学转化途径可以有效地将木质纤维废弃物转化为气态或液态生物燃料。生物质主要转化为沼气,或者通过使用几种类型的细菌、酶和进一步的下游加工将葡萄糖转化为生物乙醇。最熟悉的生化过程分别是生物乙醇的水解和发酵以及用于沼气生产的厌氧消化。

3.2.1 厌氧消化

厌氧消化是一种将生物质原料转化为富含 CH₄ 的气态生物燃料的湿法方法。这是一种商业上成熟的工艺,利用生物质和细菌生产沼气^[80]。该过程可以转化含水量高的生物质,例如动物粪便或食物垃圾。混合不同的原料会影响工艺的整体效率,最容易厌氧消化为沼气的材料是那些 C/N 比在 20:1 至 30:1^[81]之间的材料。

厌氧消化过程通常在嗜温温度条件(25~40℃)下进行,也可发生在高温的嗜热条件下(>45℃)^[82]。这个过程需要 15~30 d,一些原料可以有更长的停留时间。通常,当过程的温度升高时,消化速率增

加。与嗜热条件相比,嗜温转化条件有利于快速溶解木质纤维素材料,更容易控制和稳定过程,能量需求更少^[83]。在嗜温条件下,几乎 30%~50% 的沼气用于为系统提供适当的能量。在 35~37℃ 范围内进行厌氧消化被认为是最大化沼气中 CH_4 和 H_2 浓度的最适条件。

3.2.2 发酵

厌氧发酵是用适当的微生物或稀释的酸或碱进行的。酸或碱的预处理后,纤维素从被水解的原料中释放出来,添加酶将原料转化为还原糖,随后发酵成生物乙醇。水解可以被纤维素酶等酶催化,在 50℃ 下产生接近 100% 的产量,或者可以用一些酸进行,例如硫酸。发酵过程在很大程度上取决于生物质原料的质量、微生物的活性以及温度和 pH 值等工艺条件。发酵温度范围在 35~40℃ 之间, pH 值为 4~5, 通常需要 2~4 d 才能完成,典型的生物乙醇生产产量约为 180 L/t。发酵的优点^[84]包括:(1) 过程简单;(2) 生物质原料获得的成本较低(如厨余垃圾);(3) 原料运输方便,原料通常来自当地的农业生产;(4) 原料来源广泛,很大一部分生物质可以发酵成生物乙醇;(5) 可以以较低的运营成本获得高产量生物乙醇。

暗发酵被认为是通过转化生物质产生生物氢的最有前途的技术,其净能量比相当于 1.9,而蒸汽甲烷重整的净能量比等于 0.64^[85]。氢气的产生可以通过生长在富含碳水化合物或深色底物中的厌氧细菌完成。由于各种底物的分解代谢而形成的丙酮酸厌氧代谢驱动大多数微生物制氢。暗发酵中的底物被厌氧细菌转化,代谢中的关键底物是几种厌氧微生物的氢,氢化酶是调节氢代谢的关键酶^[86]。

光发酵被认为是生物制氢的可能途径之一。无氧光合细菌能够通过利用有机化合物氧化所获得的还原力,如低分子量脂肪酸和光能,将 H^+ 还原为气态 H_2 。由于不存在析氧反应、利用不同范围阳光的潜力、较高的底物转化率以及将这种形式的 H_2 生产方法与废物处理相结合的潜力,这种机制被认为是很有前景的^[87]。

4 生物质能源的应用

4.1 生物乙醇

生物乙醇是以生物质为原料,经过发酵、蒸馏制得浓度 95% 左右的乙醇,脱水后再添加变性剂,使其成为水分 < 0.8% 的变性燃料乙醇。乙醇作为燃料,一方面,可以减少 CO_2 、 NO_x 和碳氢化合物的排放,减少环境污染;另一方面,乙醇的辛烷值高于石油燃料,抗爆震性能更好^[88]。此外,在使用过程中乙醇产生的蒸汽压力和热量比汽油更高^[89]。生产生物乙醇之前需要将使用的木质纤维素进行处理,处理阶段之后通常是水解和发酵阶段。水解和发酵的成功利用取决于化学成分和每个阶段使用的每个成分的正确比例^[90]。联合生物加工中纤维素酶生产、基质水解和发酵由纤维素分解菌在单一过程中分步完成。与单独的水解和发酵工艺相比联合生物加工的原料加工更简单、能源投入更低,从而能量平衡更容易,并且转化效率更高,可降低生物燃料生产成本^[91]。

2016—2022 年,生物乙醇燃料市场以 7.6% 的复合年增长率(CAGR)急剧增长。生物乙醇是全球交通运输中最大的可再生能源贡献者,汽油与乙醇的混合物(E10)满足了大部分国际需求。2019 年,全球生物燃料的产量达到 1100 亿 L^[92]。美国生物乙醇占全球总产量的 56%,生产能力为 625 亿 L,在美国,超过 94% 的生物乙醇是从玉米淀粉中获得的,其他部分来自纤维素生物质^[93]。巴西是世界第二大乙醇生产国,2019 年乙醇总产量为 320 亿 L,约占全球产量的 30%。巴西生产的生物乙醇的原料主要是富含糖的甘蔗,而淀粉类作物使用较少。与汽油相比,巴西甘蔗乙醇的温室气体排放量减少了 67%~86%^[94]。欧盟的乙醇产量紧随美国和巴西之后,2019 年达到 54.43 亿 L,占全球产量的 5%,欧盟的生物乙醇主要来源于油籽和甜菜,据估计,到 2030 年,生物乙醇产量将达到 63.5 亿 L。欧洲生产的可再生乙醇中约有 81% 用于燃料,随着纤维素乙醇(第二代乙醇)商业化的增加,生物乙醇的生产能力预计将增加^[95]。加拿大的乙醇产量占

全球产量的2%,加拿大生物乙醇生产主要以玉米和小麦谷物为原料,以木质纤维素为基础的生物乙醇产业也处于探索阶段,由于目前可获得的木质纤维素原料种类繁多,加拿大有潜力满足其高达50%的汽油需求^[96]。中国的乙醇产业发展迅速,2019年达到34.03亿L,约占3%。褚大旺等^[97]开发了一种通过连续氢解玉米秸秆纤维素转化为高浓度生物乙醇的工艺,乙醇浓度达到6.1%,提供了一条有竞争力的水相转化秸秆为高浓度的生物乙醇的途径。

第一代生物乙醇在2020年占全球生物燃料总产量的96%以上^[98],是以粮食级作为原料来生产的,这不仅需要耕地,而且与粮食和饲料生产产生冲突,无法成为长期可行的燃料。由木质纤维素生物质生产的第二代生物乙醇,虽然占生物乙醇总产量的不到3%,但温室气体排放量低于第一代生物乙醇,具有良好前景。第三代生物乙醇以藻类为原料,据估计,大型藻类有可能产生23.4%(w/w)生物乙醇,分别比玉米和甘蔗高10.6倍和2.5倍^[99]。然而,目前藻类的年产量较木质纤维素要少得多,对海洋生物质的研究不足,特别是在育种方面。这表明海洋生物质生产力的潜力可以大大提高,这一发展将对生物乙醇的生产和该行业的增长产生至关重要的影响。

4.2 沼气

沼气主要成分是 CH_4 ,以及大量 CO_2 、 H_2S 、水蒸气和少量其他气体。沼气可以通过厌氧消化从动物废物、食物废物、污水污泥、农业残渣、森林残渣和工业废物等各种生物质中产生,生物质原料的类型决定沼气中杂质的浓度。常用技术为厌氧消化技术,即有机质在无氧条件下,由兼性菌和厌氧细菌将可生物降解的有机物分解为 CH_4 、 CO_2 、 H_2O 和 H_2S 的消化技术。与其他生产技术相比,使用厌氧消化技术的沼气生产被认为是更经济、更环保和更高效的利用废弃生物质资源的方法^[100]。

将沼气压缩之后, CH_4 含量95%以上的沼气可以接入到天然气管道中^[101],可以用于汽车燃料和发电。选择最佳的沼气浓缩技术可依据低初始成本和维护成本、低能耗和高效率,常用方法有:物理吸收、化学吸收、变压吸附、膜分离、低温分离、生物升

级技术和原位甲烷浓缩^[102]。浓缩之后产生生物甲烷,压缩生物甲烷也被称为生物压缩天然气,当使用生物压缩天然气代替柴油时, NO_x 的排放量减少了60%~85%;CO的排放量减少了10%~70%;颗粒物的排放量减少了60%~80%^[103]。在不久的将来,生物压缩天然气可成为可持续、最经济、最环保的汽车燃料之一^[104]。将生物甲烷注入现有天然气管网,这样生物甲烷的应用前景就非常好。欧洲在沼气发电厂装机容量和沼气发电方面处于世界领先地位。2017年,欧洲的沼气厂总数为17783家。同年,欧洲的生物甲烷工厂数量为540家,其中340家进入电网^[105]。大多数生物甲烷生产工厂位于德国(195家),其次是英国(92家)和瑞典(70家)^[106]。到2030年,沼气升级为生物甲烷的年产量将达到180亿 m^3 (约为2017年的9.5倍)。这相当于欧盟2030年预计天然气进口量的近10%。2030年,生物甲烷将占欧盟国家天然气消费量的3%左右^[107]。预计海运和公路运输客户将在欧盟使用大量生产的生物甲烷。

总的来说,沼气生产更具可持续性,产生的温室气体和危害健康的化合物比化石燃料要少。然而,沼气生产仍有净温室气体排放和全球变暖的潜在危害。在目前的生产条件下,沼气净化、沼气残渣处理和总用电量是优化降低沼气生产负面影响的主要因素。

4.3 生物柴油

生物柴油是由脂肪酸酯生成的单烷基酯。生产生物柴油的原料有很多种,如植物油、海藻油、动物脂肪、微生物油和废油^[108]。生产方法主要是酯交换法、热解法、微乳液法^[109]等。其中,最常用的方法是酯交换法,即从油中生产生物柴油,甘油作为副产品,用该技术生产的生物柴油具有与柴油相当的性能。生物柴油具有与石油柴油相似的性质,且排放量较低,因此可在运输部门用作柴油的替代解决方案^[110]。与石油柴油相比,生物柴油可以减少温室气体排放、减少对全球气候的影响,是一种可持续和可再生能源。而且柴油机性能参数也得到了改善^[111]。通过再循环废气可以改善发动机的性能,还可以减少发动机的排放^[112]。生物柴油的主要缺点

是倾点和浊点高、粘度高、氮氧化物排放增加、挥发性低、能量含量低和喷雾性能差^[113]。许多研究人员已经通过改变原料类型、使用添加剂和发动机改装来解决生物柴油的所有问题。

目前生物柴油已经经历了4代,每一代生物柴油的发展主要集中在降低原料成本、提高生物柴油质量以及减小对环境的影响。第一代生物柴油是以食用油为原料生产的,这一代生物柴油的转化过程很容易。由于作物产量也很低,食品和燃料之间存在竞争,第一代生物柴油不适合商业生物柴油生产。针对这一问题,第二代和第三代生物柴油提供了另一种解决方案。第二代生物柴油由非食用油原料生产,而第三代生物柴油由废油或海藻油生产。这2代生物柴油的原料可以在非耕地上得到,藻类原料可以在废水或海水中生长,而且从藻类原料中获得的油含量较高(30%~70%)。第四代生物燃料专注于微藻的基因改造。其目的是生产能够捕获大量CO₂的微藻,使用先进技术提高生物燃料生产率和微藻在废水中的适应性^[114]。转基因微藻被认为是碳负的^[115],因为释放的CO₂量低于吸收的CO₂量。微藻基因改造技术已从传统方法扩展(RNA干扰)代谢途径、系统、合成和基因工程^[116]。然而,由于缺乏基因和生物信息,这种应用不能应用于所有微藻物种。研究人员发现了一些微藻物种的生物信息,如莱茵衣藻、变异小球藻和小球藻这些物种仍处于基因改造阶段^[117]。

4.4 生物燃料电池

生物燃料电池是一种通过电化学氧化反应将化学能转化为电能的高效技术。生物燃料电池使用生物催化剂(微生物或酶)减少了对昂贵的关键原材料(如Pt)的依赖,以及对环境的影响^[118]。

最常用的生物燃料电池包括微生物燃料电池和酶促燃料电池。微生物燃料电池的优点^[119]包括:(1)将燃料直接转化为具有高转换效率的电能;(2)在室温下有效运行;(3)不需要废气处理步骤,反应的主要产物是二氧化碳;(4)在没有高压气体的情况下通过通风在阴极操作的可能性;(5)在缺乏电力基础设施的地区使用的可能性。

酶燃料电池是一种很有前途的可持续发电系

统,可用于各种应用^[120]。它们的特殊性在于用氧化还原酶催化剂替代目前用于低温燃料电池的非选择性金属催化剂或细菌。酶燃料电池的优点包括:(1)基于可持续工艺生产各种催化剂的能力;(2)在中等pH值和温度条件下氧化/还原各种底物的催化剂的多功能性;(3)催化反应的特异性;(4)允许在某些情况下去除分离膜。但是酶的成本较高而且寿命较短。

与传统发电系统相比,直接碳燃料电池(direct carbon fuel cell, DCFC)具有明显的优势,包括更高的转换效率、低排放和产生接近纯的CO₂排放流,可轻松捕获并储存,当使用生物衍生燃料并结合碳捕获和储存时,这有可能成为一种碳负技术。许多工业过程(如热解或气化)可以从生物质资源中生产高碳低成本的焦炭。此外,直接碳燃料电池的阳极产物只有CO₂,因此不会受到与碳捕获中气体分离步骤相关的任何能量损失^[121]。如果燃料电池能够在高碳燃料上运行,在燃料电池内使用之前,只需很少或不需要处理,可以进一步节约能源。目前,与DCFC有关的大多数研究都集中在使用合成高纯度燃料上。尽管具有重大的学术意义,但生产此类燃料需要的能耗和成本较高,这是限制生物燃料电池发展的重要因素。

生物燃料电池可能用于激活生物电子或微机器人系统中的微电子设备^[122]、自供电生物传感器^[123]、自激活分子释放系统^[124]、自操作信息处理设备^[125]等,具有广阔的应用前景。但是,目前生物燃料电池,特别是基于酶反应的生物燃料电池,无法产生大功率用于电动汽车或其他耗电量大的机电设备。

4.5 生物质制氢

氢气是通过转化含有氢元素的材料(例如碳水化合物或水)而产生的。据估计,全球近96%的氢气来自传统化石燃料,30%来自石脑油重整,48%来自天然气的蒸汽重整,18%来自煤气化^[126]。氢的能量重量密度在很大程度上比化石燃料高7倍。生物质在氢气生产方面有巨大潜力,因为它的储量和供应量大、易于氧化和高年产量。生物质具有相对较高的氢碳比,据估计,纯纤维素的氢碳比约为

1.7, 而特征性烟煤的氢碳比为0.8^[127]。使用生物质可以减少对碳氢化合物的依赖。

热化学方法可以将生物质转化为富氢气体和氢气。从这些方法获得的合成气中生产富氢气体被视为实现零温室气体排放的前进方向, 这是可持续发展所必需的。热化学方法主要由气化和热解组成。2种转换方法产生CH₄和CO, 以及其他气态产品, 可以通过水气变换和蒸汽重整反应进行更多处理以产生额外的H₂。

生物质气化被认为是生产氢气的最经济, 最有效的方法。这是一种高温部分氧化过程, 使用气化剂将生物质原料转化为气体混合物, 包括CH₄、CO₂、H₂、CO、焦油、轻烃、灰分、次要污染物和焦炭^[128]。生物质气化通常在700~1200℃的温度范围内发生, 使用氧气、空气、蒸汽或其组合作为气化剂。蒸汽增强氢气的形成并产生无氮气的高热值气体。尽管与空气气化相比, 蒸汽气化由于其高吸热性而具有更高的能源成本, 但它避免了昂贵的氧气分离工艺^[129]。

4.6 生物甲醇

甲醇是最简单的醇, 在不同的工业应用中被广泛用作极其通用的化学品。在高温高压条件下(250~300℃和5~15 MPa), 在适当的催化剂的帮助下, 合成气可以转化为甲醇^[130]。甲醇是重要的工业平台化学品之一, 全球约有90个甲醇生产工厂, 每年生产约1.1亿t甲醇。生物甲醇是一种有潜力的能源, 具有许多优点, 包括高辛烷值(87~110)^[131], 低可燃性, 高性能和低排放。它在化学上与化石基甲醇无法区分, 因此与水, 常规甲醇, 汽油和不同的有机化合物完全混溶^[132]。甲醇具有广泛应用: (1) 作为内燃机中汽油的替代燃料; (2) 可以作为柴油的替代品; (3) 在甲醇燃料车辆或混合动力汽车中; (4) 用于通过燃气轮机或燃料电池发电; (5) 可以作为家庭燃料来源^[133]。

此外, 可以利用甲醇或合成气生产二甲醚, 这是一种有潜力的清洁燃料^[134]。二甲醚具有十六烷值高(>55)、排放低的优点, 这使它成为工业和汽车应用的潜在燃料^[135]。在目前的情况下, 木质纤维素生物质的气化是生物甲醇生产最有效的技术。

生物甲醇产量和生产成本主要受原料特性、初始投资和工厂位置的影响。用生物甲醇作为燃料, 在燃料经济性, 制动热效率和温室气体减排方面是有益的。在生产过程中使用可再生资源增加了整体对环境的积极影响和过程效率, 但是成本更高。

4.7 生物航空燃料

生物航空燃料是航空运输部门的一种生物燃料, 是一种生物质衍生的合成石蜡煤油, 与传统的石油衍生喷气燃料混合^[136], 生物航空喷气燃料实际上不含芳烃, 氢质量含量为15%~15.5%^[137]。生物航空喷气燃料的主要石蜡性质增加了比能(MJ/kg), 这是因为一定数量的碳原子之间有更多的C—C键。用生化航空煤油替代石化是最好的方法通过将生物质转化为C8~C16异构烷烃、环烷烃, 用于制备生物航空煤油的烯烃和芳香烃^[138]。研究表明全生命周期内, 生物航空煤油的温室气体排放量比石化航空高煤油减少了50%~90%^[139]。根据Moore等^[140]的研究, 生物航空燃料含有接近零水平的硫和芳香族物质。生物航空燃料是不含氮的^[141]。因此, 化石和生物航空燃料的NO_x燃烧排放几乎相同。生物航油被认为是全面减少温室气体排放的短期至中期解决方案。

4.8 生物精炼

生物精炼是利用生物质加工复合物, 生产各种燃料、化学品和生物基材料^[142]。第二代生物精炼厂具有生产可持续能源和化学品的潜力。从可再生原料生物质中生产化学品可以替代大部分从化石资源得到的工业化学品和材料。

木质纤维素生物质是基于纤维素的生物质, 价格低廉而且可用于能源生产。木质纤维素生物精炼的长期可持续性取决于木质素的利用方式^[143]。木质纤维素生物质的增值可以通过3种方法将生物质转化为高值化产品^[144]来实现: 首先, 生物质可以分馏成其组分, 随后将组分加工成产品和能量。其次, 生物质可以部分降解, 然后分离并升级为产品。例如, 生物油是通过热解产生的, 热解通过改善燃料性能进一步升级。第三, 生物质通过气化完全分解成合成气。合成气是化学工业中制氢的前体, 也可以通过费托合成转化为燃料和有机化学

品^[145]。从木质素中获得的化学物质可替代化石燃料基化学品,而且具有可再生性还可以减少碳足迹^[146]。

5 结论

生物质能源是可再生、绿色、清洁的能源,在能源安全与环境保护方面具有巨大优势,是理想的化石燃料替代品,全球对生物质能源的需求日益增加。根据生物质能源利用的现状,为了提高生物质能源的利用率以及商业化,可以从以下几方面进行优化。

5.1 生物质能源原料

目前,生物质能源原料主要来自作物秸秆,中国的地形和气候条件多样复杂,秸秆的品种和分布各不相同,收获也是季节性的,而且需要做好防火、防潮设施,秸秆收集、储存和运输需要大量的成本,因此在生物质能源原料产地开办工厂可以显著减少成本和温室气体排放。此外,研发合法合规的原料供应管理平台和可持续的生物质物流系统是必要的。另一方面,作物秸秆的利用率不高,每年有很大一部分被作为农业废物直接焚烧,既造成了浪费也产生了污染。在不与粮争地的背景下,微藻是一种很好的生物质能源原料,是未来生物质原料的发展趋势。例如:受污染的水生废水可以作为微藻生产的宿主环境,这具有消除环境污染物和为生物燃料生产提供原料的双重作用。微藻的生产可以从以下几个方面优化:利用优质育种技术选育出脂质含量高、抗逆性强、适合低成本、高密度培养的藻类种子;利用大规模培养技术,提高微藻培养密度和脂质生产效率;优化藻类采集和培养基回收的关键技术。在优化的大规模操作中,培养基应反复回收,直到所有营养物质被完全消耗;最后,可以开发生产高附加值产品,如食品、药品、添加剂和农业化学品。

5.2 生物质能源原料处理

高效的处理可以降低能耗,减少所需的工艺用水和废水的产生,减少抑制剂的产生。通常,在处理步骤中使用物理、化学和生物处理方法的组合可

以提高纤维素和半纤维素的降解率, Kim等^[147]使用氨水和稀硫酸对稻草秸秆进行了2步处理。观察到还原糖的产率分别为96.9%和90.8%,表明这2个过程的组合可以更好地去除木质素和半纤维素。一般情况下,微生物需要一个比较温和的条件来处理纤维素,因此在使用多种处理方法组合处理生物质的时候,需要注意前一步的残留对后续工艺的影响;另一方面,需要开发清洁高效的新型生产工艺,提高原料转化率和产品收率。

预处理虽然是有代价的,但应该仔细考虑通过预处理而不是直接使用生物质原料减少温室气体排放的效益和成本^[148]。选择合适的预处理技术至关重要,不仅对于间接成本,还要考虑到整体能源平衡和环境影响以及扩大规模以用于大规模工业发展的潜力。

5.3 生物质转化技术

选择生化或热化学转化途径将取决于几个因素,包括:(1)合适的原料的可用性,如果原料是混合的并且具有多种组分,则倾向于热化学转化;(2)所需最终产品的类型,这可以确定需要采取的转换路径。例如,如果乙醇是最终产品而且生物质原料是合适的,则选择生化路线。如果需要合成喷气燃料,则选择有可能将乙醇合成喷气燃料的生化路线。也可以考虑使用费托合成或者加氢裂化的热化学途径^[149]。

每种生物质在用作生物质能源原料时具有不同的特征,其可持续性、供应链要求、可用性、可运输性和物理化学特性各不相同,这些特征会影响所选的转换方法。同时,每种转化技术具有不同的原料限制,以及不同的区域限制。最后,每种生物燃料都有一个最佳的转化过程,不同的市场规模和要求。总体而言,生化与热化学过程的整合可能是一个可取的方案,比如厌氧消化和气化或厌氧消化与热解相结合。

5.4 生物质能源的应用

生物质能源的应用包括各种生物燃料、生物精炼得到高值化产品以及生物燃料电池,其中各种生物燃料以及生物精炼的发展方向比较相似,包括:(1)确保原料是安全、可持续的、经济上可行的,并

且在需求的时间和地点内都有足够的可用性;(2) 提高预处理技术的经济性和产率,并且需要考虑对后续反应的影响;(3) 开发新的、具有成本效益高的生物质转化技术,对现有技术进行改进,减少能源消耗,提高生产率,热化学与生物法的组合将会是一个可能的方案;(4) 开发清洁高效的生产工艺,或者对现有工艺进行改进,提高效率;(5) 提升催化剂的性能和可重复性,以及使用基因工程手段获得在较严格的条件下仍有较高酶活的菌株,比如在发酵产乙醇的过程中使用耐热且有高酶活的菌株;(6) 开发清洁高效的新生产工艺,减少副反应的发生进而减少副产品和废料;(7) 整合生物炼制是一个重要途径,将不同技术组合在一起,使生物质能源的应用更加系统,效率更高。从初级生物精炼过程中获得的产品应再次加工以产生其他增值产品,而不是将其转化为次要价值产品;(8) 生物燃料都属于易燃物,需要注意储存和运输安全。

生物燃料电池可能是一种可行的绿色方案,但以低成本使用生物燃料电池仍存在一些具有挑战性的问题。微生物燃料电池中电流生成具有一系列限制因素,包括pH值、负载电阻、电解质和阴极室中的溶解氧浓度^[150]。可以使用高强度缓冲液来减少质子限制。另一个限制因素是它们不能在极低的温度下工作,因为低温会减缓微生物反应速率,需要获得低温下仍有高活性的修饰菌株。在酶促燃料电池中,电极材料在电子转移中起着至关重要的作用,需要高导电性和足够的孔隙率来增加可以附着酶的表面。

5.5 生物质能源利用的相关政策支持

生物质能源的利用离不开法律的保障和国家政策的支持。2004年,中国国家税务总局免征生物柴油消费税。随后,分别于2007年和2010年发布了GB/T 20828—2007《柴油机燃料调合用生物柴油(BDI00)》和GB/T 25199—2010《生物柴油调合燃料(B5)》国家标准,为使用汽油柴油标准的生物柴油和混合物提供了合法的产品标识。然而,随着国际原油价格和全球生物能源投资的下降,旨在开发生物能源(包括微藻生物质能源)的政策实施已经放缓。最新的关于生物质能源利用的政策

为2020年9月五部门联合发布的将对燃料电池汽车的购置补贴政策,调整为燃料电池汽车示范应用支持政策。借鉴巴西和美国生物燃料的发展经验,以及中国目前的研究现状,可以将研究重点放在生物燃料电池上,同时也要注意生物燃料的发展,在确保粮食安全的前提下,增大对生物柴油和生物乙醇的支持力度,鼓励开发高效、节能、环保的生产技术。此外,政府应该制定现阶段契合的生物燃料标准,为生物燃料产业的发展指明方向。最后,政府还应该做好市场监管工作,推进能源市场机制改革,建立公正、公平、有利于竞争的统一开放的市场结构和制度。要消除某些领域的市场垄断,纠正和防止无序的市场竞争。

生物质能源作为一种重要的可再生能源,不仅可以减少对化石能源的依赖性而且可以降低温室气体的排放,受到全球的广泛关注。中国作为农业大国拥有丰富的生物质能源,具有巨大的发展潜力,不仅可以用来生产生物燃料还可以用来生产高附加值的食品或工业原料。生物质能源产品因其性能优势,具有巨大的发展空间。目前,中国需要加快生物质能源的发展进度,可以将生物质原料、技术工艺和生物质处理产物的应用方面作为研究重点,这需要政府以及相关技术部门的共同支持,尽快实现生物质能源的清洁高效利用。

参考文献(References)

- [1] Shi Y, Li S, Liu X. China's bioenergy industry development roadmap[J]. Engineering Sciences, 2009, 7(2): 7.
- [2] Lin C Y. Cost-benefit evaluation of using biodiesel as an alternative fuel for fishing boats in Taiwan[J]. Marine Policy, 2012, 36(1): 103-107.
- [3] Ge S, Wu Y, Peng W, et al. High-pressure CO₂ hydrothermal pretreatment of peanut shells for enzymatic hydrolysis conversion into glucose[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 385: 123949.
- [4] Brancourt-Hulmel M, Demay C, Rosiau E, et al. Miscanthus Genetics and Agronomy for Bioenergy Feedstock[J]. Cellulosic Energy Cropping Systems, 2014, 9781119991946: 43-73.
- [5] Kadam K L, Forrest L H, Jacobson W A. Rice straw as a

- lignocellulosic resource: Collection, processing, transportation, and environmental aspects[J]. *Biomass & Bioenergy*, 2000, 18(5): 369–389.
- [6] Mata T M, Martins A A, Caetano N S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 14(1): 217–232.
- [7] Lin C Y, Lu C. Development perspectives of promising lignocellulose feedstocks for production of advanced generation biofuels: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 136: 110445.
- [8] Rodionova M V, Poudyal R S, Tiwari I, et al. Biofuel production: Challenges and opportunities[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(12): 8450–8461.
- [9] Liao J J, Latif N, Trache D, et al. Current advancement on the isolation, characterization and application of lignin [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, 162: 985–1024.
- [10] Zheng Y, Zhao J, Xu F, et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production[J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2014, 42(1): 35–53.
- [11] Zeng G, He S, Li Y, et al. Pretreatment technology of lignocellulose[J]. *E3S Web of Conferences*, 2021, 271(27): 04010.
- [12] Demirbas A. Relationships between lignin contents and heating values of biomass[J]. *Energy Conversion & Management*, 2001, 42(2): 183–188.
- [13] Usmani Z, Sharma M, Gupta P, et al. Ionic liquid based pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced bioconversion[J]. *Bioresour Technology*, 2020, 304: 123003.
- [14] González-García P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 1393–414.
- [15] Nascimento L, Filho G, Lima R, et al. Activated carbon obtained from amazonian biomass tailings (acai seed): Modification, characterization, and use for removal of metal ions from water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 270: 110868.
- [16] Basafa M, Hawboldt K. A review on sources and extraction of phenolic compounds as precursors for bio-based phenolic resins[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, 13: 4463–4475.
- [17] Din N A S, Lim S J, Maskat M Y, et al. Bioconversion of coconut husk fibre through biorefinery process of alkaline pretreatment and enzymatic hydrolysis[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2021, 11(3): 815–826.
- [18] Sharma B, Larroche C, Dussap C G. Comprehensive assessment of 2G bioethanol production[J]. *Bioresour Technol*, 2020, 313: 123630.
- [19] Logeswaran J, Shamsuddin A H, Silitonga A S, et al. Prospect of using rice straw for power generation: a review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27: 25956–25969.
- [20] Chandra R, Takeuchi H, Hasegawa T. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16: 1462–1476.
- [21] Muhammad S A B, James O T. Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 103: 362–368.
- [22] Rahman I A. Spherical gel particles from rice husk by chemical digestion[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 1992, 2: 1107–1108.
- [23] Hassan H, Lim J K, Hameed B H. Recent progress on biomass copyrolysis conversion into high-quality bio-oil [J]. *Bioresour Technology*, 2016, 221: 645–655.
- [24] Tian S Q, Zhao R Y, Chen Z C. Review of the pretreatment and bioconversion of lignocellulosic biomass from wheat straw materials[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2018, 91: 483–489.
- [25] Carvalho F, Duarte L C, Girio F M. Hemicellulose biorefineries: A review on biomass pretreatments[J]. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 2008, 67(11): 849–864.
- [26] Sun Y, Cheng J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review[J]. *Cheminform*, 2003, 83(1): 1–11.
- [27] Taherzadeh M J, Karimi K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2008, 9(9): 1621–1651.
- [28] Inoue H, Yano S, Endo T, et al. Combining hot-compressed water and ball milling pretreatments to improve the efficiency of the enzymatic hydrolysis of eucalyptus [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2008, 1(1): 2.
- [29] Mais U, Esteghlalian A R, Saddler J N, et al. Enhancing the enzymatic hydrolysis of cellulosic materials using simultaneous ball milling[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2002, 98–100(1): 815–832.

- [30] 梁江华. 超声波辅助生物催化降解木质纤维素制燃料乙醇的研究[D]. 天津: 天津大学, 2007.
- [31] Rolz C. Ultrasound effect on enzymatic saccharification[J]. *Biotechnology Letters*, 1986, 8(2): 131–136.
- [32] Yachmenev V, Condon B, Klasson T, et al. Acceleration of the enzymatic hydrolysis of corn stover and sugar cane bagasse celluloses by low intensity uniform ultrasound[J]. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2009, 3(1): 25–31.
- [33] Pan X, Xie D, Gilkes N, et al. Strategies to enhance the enzymatic hydrolysis of pretreated softwood with high residual lignin content[J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2005, 124(1–3): 1069–1069.
- [34] Xia M, Peng M, Xue D, et al. Development of optimal steam explosion pretreatment and highly effective cell factory for bioconversion of grain vinegar residue to butanol[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2020, 13(1): 111.
- [35] Jacquet N, Maniet G, Vanderghem C, et al. Application of steam explosion as pretreatment on lignocellulosic material: A review[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(10): 179–199.
- [36] Sridar V. Microwave radiation as a catalyst for chemical reactions[J]. *Current Science*, 1998, 74(5): 446–450.
- [37] Md. Suruzzaman. 微波辅助酸处理生物质的快速热解研究[D]. 北京: 清华大学, 2014.
- [38] Shengdong Z, Yuanxin W, Qiming C, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: A mini-review[J]. *Green Chemistry*, 2006, 8(4): 325–327.
- [39] Saha B C, Biswas A, Cotta M A. Microwave pretreatment, enzymatic saccharification and fermentation of wheat straw to ethanol[J]. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2008, 2(3): 210–217.
- [40] Sanette M, Busiswa N, Idan C, et al. Fuel ethanol production from sweet sorghum bagasse using microwave irradiation[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2014, 65: 145–150.
- [41] Taherzadeh M J, Karimi K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2008, 9(9): 1621–1651.
- [42] Mosier N, Wyman C, Dale B, et al. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2005, 96(6): 673–686.
- [43] Li L, Chen C, Zhang R, et al. Pretreatment of corn stover for methane production with the combination of potassium hydroxide and calcium hydroxide[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(9): 5841–5846.
- [44] Satlewal A, Agrawal R, Bhagia S, et al. Rice straw as a feedstock for biofuels: Availability, recalcitrance, and chemical properties[J]. *Biofuels Bioproducts and Biorefining*, 2018, 12(1): 83–107.
- [45] Tang J, Chen K, Huang F, et al. Characterization of the pretreatment liquor of biomass from the perennial grass, *Eulaliopsis binata*, for the production of dissolving pulp[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 129(Complete): 548–552.
- [46] Bondesson P M, Galbe M, Zacchi G. Ethanol and biogas production after steam pretreatment of corn stover with or without the addition of sulphuric acid[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2013, 6(1): 11.
- [47] Garcia-Cubero M T, Gonzalez-Benito G, Indacoechea I, et al. Effect of ozonolysis pretreatment on enzymatic digestibility of wheat and rye straw[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 99(4): 1608–1613.
- [48] Miura T, Lee S H, Inoue S, et al. Combined pretreatment using ozonolysis and wet-disk milling to improve enzymatic saccharification of Japanese cedar[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 126: 182–186.
- [49] Zhao H, Jones C I L, Baker G A, et al. Regenerating cellulose from ionic liquids for an accelerated enzymatic hydrolysis[J]. *Journal of Biotechnology*, 2009, 139(1): 47–54.
- [50] Sarkanen K V. Acid-catalyzed delignification of lignocellulosics in organic solvents[J]. *Progress in Biomass Conversion*, 1980, 2: 127–144.
- [51] Sun F, Chen H. Organosolv pretreatment by crude glycerol from oleochemicals industry for enzymatic hydrolysis of wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(13): 5474–5479.
- [52] Geng A, Xin F, Ip J Y. Ethanol production from horticultural waste treated by a modified organosolv method[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 104: 715–721.
- [53] Hiden A, Kawashima A, Endo T, et al. Ethanol-based organosolv treatment with trace hydrochloric acid improves the enzymatic digestibility of Japanese cypress (*Chamaecyparis obtusa*) by exposing nanofibers on the surface[J]. *Bioresour Technology*, 2013, 132: 64–70.
- [54] Liu R, Zhang J, Sun S, et al. Dissolution and recovery of cellulose from pine wood chips in ionic liquids and a co-solvent component mixed system[J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2019, 1: 14.
- [55] 毕志豪. 木质纤维素结构的绿色解聚和木质素、纤维素的提取与转化[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.

- [56] Hayes D. An examination of biorefining processes, catalysts and challenges[J]. *Catalysis Today*, 2009, 145(1-2): 138-151.
- [57] Joglekar H G, Rahman I, Kulkarni B D, et al. The path ahead for ionic liquids[J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2007, 30(7): 819-828.
- [58] Xie X, Anderson A B, Wran L J, et al. Characterization of cellulose-degrading microbiota from the eastern subterranean termite and soil[J]. *F1000 Research*, 2017, 6: 2082.
- [59] Juturu V, Wu J C. Microbial cellulases: Engineering, production and applications[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2014, 33: 188-203.
- [60] Cantarel B L, Coutinho P M, Corinne R, et al. The carbohydrate-active enzymes database(CAZy): An expert resource for Glycogenomics[J]. *Nucleic Acids Research*, 2009, 3: 233-238.
- [61] Kuhad R C, Gupta R, Singh A. Microbial cellulases and their industrial applications[J]. *Enzyme Research*, 2011 (1): 1-10.
- [62] Zabed H, Sahu J N, Boyce A N, et al. Fuel ethanol production from lignocellulosic biomass: An overview on feedstocks and technological approaches[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 66: 751-774.
- [63] Maurya D P, Singla A, Negi S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol[J]. *Springer Open Choice*, 2015, 5(5): 597-609.
- [64] Fahmy T Y A, Fahmy Y, Mobarak F, et al. Biomass pyrolysis: Past, present, and future[J]. *Environment, Development and Sustainability*, 2020, 22: 17-32.
- [65] Kan T, Strezov V, Evans T. Catalytic pyrolysis of coffee grounds using nicu-impregnated catalysts[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28: 228-235.
- [66] Zhang Y N, Zhao W K, Li B X, et al. Microwave-assisted pyrolysis of biomass for Bio-Oil production: A review of the operation parameters[J]. *Journal of Energy Resources Technology, Transactions of the ASME*, 2018, 140(4): 1-6.
- [67] Li R, Zeng K, Soria A, et al. Product distribution from solar pyrolysis of agricultural and forestry biomass residues[J]. *Renewable Energy*, 2016, 89: 27-35.
- [68] Francois G. A review on plasma technologies applied to thermo-chemical biomass conversion[C]//*Biorefinery I: Chemicals and Materials from Thermo-Chemical Biomass Conversion and Related Processes*. Chania: International conference on biorefinery I, 2015: 69.
- [69] Huang X Y, Cheng B G, Chen F Q, et al. Reaction pathways of hemicellulose and mechanism of biomass pyrolysis in hydrogen plasma: A density functional theory study[J]. *Renewable Energy*, 2016, 96: 490-497.
- [70] Sikarwar V S, Zhao M, Clough P, et al. An overview of advances in biomass gasification[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(10): 2939-2977.
- [71] Kivisaari T, Bjornbom P, Sylwan C, et al. The feasibility of a coal gasifier combined with a high-temperature fuel cell[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 100(1-3): 167-180.
- [72] Gollakota A R K, Kishore N, Nanda S, et al. A review on hydrothermal liquefaction of biomass[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81: 1378-1392.
- [73] Yang L X, Nazari L, Yuan Z S, et al. Hydrothermal liquefaction of spent coffee grounds in water medium for bio-oil production[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2016, 86: 191-198.
- [74] Karim A M, Su Y, Sun J M, et al. A comparative study between Co and Rh for steam reforming of ethanol[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96(3-4): 441-448.
- [75] Azizan M T, Aqsha A, Ameen M, et al. Catalytic reforming of oxygenated hydrocarbons for the hydrogen production: an outlook[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2020, doi: 10.1007/s13399-020-01081-6.
- [76] Li S H, Liu S Q, Colmenares J C, et al. A sustainable approach for lignin valorization by heterogeneous photocatalysis[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(3): 594-607.
- [77] Liu N, Yuan Z S, Wang C W, et al. The role of CeO₂-ZrO₂ as support in the ZnO-ZnCr₂O₄ catalysts for autothermal reforming of methanol[J]. *Fuel Process Technol*, 2008, 89(6): 574-581.
- [78] Luis M G. Renewable hydrogen technologies: Production, purification, storage, applications and safety[M]. Amsterdam: Elsevier Science, 2013.
- [79] 潘伟, 孟俊光, 张居兵, 等. Ni/氮掺杂碳催化剂的制备及其催化甲烷干重整实验研究[J]. *天然气化工—C1化学与化工*, 2022, 47(2): 46-53.
- [80] Marciukaitis K V, Perednis M, et al. Analysis of biodegradable waste use for energy generation in Lithuania[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 101: 559-567.
- [81] Wang X J, Yang G H, Feng Y Z, et al. Optimizing feeding composition and carbon-nitrogen ratios for improved

- methane yield during anaerobic co-digestion of dairy, chicken manure and wheat straw[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 120: 78–83.
- [82] El-Mashad H M, Zeeman G, van Loon W K P, et al. Effect of temperature and temperature fluctuation on thermophilic anaerobic digestion of cattle manure[J]. *Bioresource Technology*, 2004, 95(2): 191–201.
- [83] Sen B, Aravind J, Kanmani P, et al. State of the art and future concept of food waste fermentation to bioenergy [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 547–557.
- [84] Vohra M, Manwar J, Manmode R, et al. Bioethanol production: Feedstock and current technologies[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(1): 573–584.
- [85] Manish S, Banerjee R. Comparison of biohydrogen production processes[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(1): 279–286.
- [86] Łukajtis R, Hołowacz I, Kucharska K, et al. Hydrogen production from biomass using dark fermentation[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 91: 665–694.
- [87] Basar U, Gökhan K, Meral Y, et al. Hydrogen production via photofermentation[J]. *State of the Art and Progress in Production of Biohydrogen*, 2012, 12: 54–77.
- [88] Alves V D, Amorim V, Wheals A E, et al. Fuel ethanol after 25 years[J]. *Trends in Biotechnology*, 1999, 17(12): 482–487.
- [89] Zaldivar J, Nielson J, Olsson I. Fuel ethanol production from lignocellulose: A challenge for metabolic engineering and process integration[J]. *Applied microbiology and biotechnology*, 2001, 56, 17–34.
- [90] Ojeda E K, Sánchez M, Halwagi E, et al. Exergy analysis and process integration of bioethanol production from acid pre-treated biomass: Comparison of SHF, SSF and SSCF pathways[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 176–177: 195–201.
- [91] Carere C R, Sparling R, Cicek N, et al. Third generation biofuels via direct cellulose fermentation[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2008, 9(7): 1342–1360.
- [92] Susmozas A, Martín-Sampedro R, Ibarra D et al. Process strategies for the transition of 1G to advanced bioethanol production[J]. *Processes*, 2020, 8(10): 1310.
- [93] Lynd L R, Weimer P J, Zyl W, et al. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology[J]. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 2002, 66(3): 506–77.
- [94] Mohanty S K. Bioethanol production from corn and wheat: Food, fuel, and future[J]. *Bioethanol Production from Food Crops*, 2019, 15: 45–59.
- [95] Philippidis G, Bartelings H, Helming J, et al. The good, the bad and the uncertain: Bioenergy use in the European Union[J]. *Energies*, 2018, 11(10): 2703.
- [96] Mabey W E, Saddler J N. Bioethanol from lignocellulose: Status and perspectives in Canada[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(13): 4806–4813.
- [97] 褚大旺, 辛莹莹, 赵晨. 玉米秸秆连续氢解制备生物乙醇[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(5): 844–854.
- [98] Sharma B, Larroche C, Dussap C G. Comprehensive assessment of 2G bioethanol production[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 313: 123630.
- [99] Darren G, Abdelrahman Z, Oyemike M, et al. A brief review on bioethanol production using marine biomass, marine microorganism and seawater[J]. *Current Opinion in Green & Sustainable Chemistry*, 2018, 14: 53–59.
- [100] Chandra R, Takeuchi H, Hasegawa T, et al. Improving biodegradability and biogas production of wheat straw substrates using sodium hydroxide and hydrothermal pretreatments[J]. *Energy*, 2012, 43(1): 273–282.
- [101] Petersson A, Wellinger A. Biogas upgrading technologies—developments and innovations[J]. *IEA Bioenergy*, 2009, 20: 1–19.
- [102] Kadam R, Panwar N L. Recent advancement in biogas enrichment and its applications[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 73: 892–903.
- [103] Baena-Moreno F M, Rodríguez-Galan M, Vega F, et al. Review: Recent advances in biogas purifying technologies[J]. *International Journal of Green Energy*, 2019, 16(5): 401–412.
- [104] Ryan F, Caulfield B. Examining the benefits of using bio-CNG in urban bus operations[J]. *Transportation Research: Part D*, 2010, 15(6): 362–365.
- [105] Shah D R, Nagarsheth H J, Pradeep A. Purification of biogas using chemical scrubbing and application of purified biogas as fuel for automotive engines[J]. *Research Journal of Recent Sciences*, 2016, 5: 1–7.
- [106] Morgan Jr H M, Xie W, Liang J, et al. A techno-economic evaluation of anaerobic biogas producing systems in developing countries[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 250: 910–921.

- [107] Kolekar A H, Singh S, Ganesh A. Experimental analysis of effective combustion heat release rate for improving the performance of synthetic biogas–diesel dual-fuel engine[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2021, 12: 1–17.
- [108] Kaur M, Ali A. Lithium ion impregnated calcium oxide as nano catalyst for the biodiesel production from karanja and jatropha oils[J]. *Renewable Energy*, 2011, 36(11): 2866–2871.
- [109] Leng L, Pei H, Yuan X, et al. Biodiesel microemulsion upgrading and thermogravimetric study of bio-oil produced by liquefaction of different sludges[J]. *Energy*, 2018, 153(15): 1061–1072.
- [110] Baskar G, Aiswarya R. Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2016, 57: 496–504.
- [111] Kumar P, Sharma D, Soni S L, et al. Characterization of the nonroad modified diesel engine using a novel entropy–vikor approach: Experimental investigation and numerical simulation[J]. *Journal of Energy Resources Technology*, 2019, 141(8): 082208.
- [112] Shameer P M, Ramesh K, Sakthivel R, et al. Effects of fuel injection parameters on emission characteristics of diesel engines operating on various biodiesels: A review [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2017, 67: 1267–1281.
- [113] Ayhan D. New liquid biofuels from vegetable oils via catalytic pyrolysis[J]. *Energy Education Science and Technology*, 2008, 21(1–2): 1–59.
- [114] Zhu B, Chen G, Cao X, et al. Molecular characterization of CO₂ sequestration and assimilation in microalgae and its biotechnological applications[J]. *Biore-source Technology*, 2017, 244(2): 1207–1215.
- [115] Abdullah B, Muhammad S S, Shokravi Z, et al. Fourth generation biofuel: A review on risks and mitigation strategies[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2019, 107: 37–50.
- [116] Son T N, Shih-I K, et al. Recent developments on genetic engineering of microalgae for biofuels and bio-based chemicals[J]. *Biotechnology Journal*, 2017, 12 (10): 1700015.
- [117] Lin W R, Tan S I, Hsiang C C, et al. Challenges and opportunity of recent genome editing and multi-omics in cyanobacteria and microalgae for biorefinery[J]. *Biore-source Technology*, 2019, 291: 121932.
- [118] Venkata M S. *Microbial Electrochemical Technology* [M]. Amsterdam: Elsevier, 2018.
- [119] Ramírez-Vargas C A, Prado A, Arias C A, et al. Microbial electrochemical technologies for wastewater treatment: Principles and evolution from microbial fuel cells to bioelectrochemical-based constructed wetlands [J]. *Water*, 2018, 10(9): 1128.
- [120] Leech D, Kavanagh P, Schuhmann W, et al. Enzymatic fuel cells: Recent progress[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 84: 223–234.
- [121] O’Hayre R P. Fuel cells for electrochemical energy conversion[J]. *The European Physical Journal Conferences*, 2018, 189: 00011.
- [122] Wang X, Shi Y, Zhuang S, et al. Enhancement of electricity generation in single chamber microbial fuel cell using binuclear–cobalt–phthalocyanine and cerium oxide co-supported on ordered mesoporous carbon as cathode catalyst[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(2): 9–17.
- [123] Wang F T, Wang Y H, Xu J, et al. A high-energy sandwich-type self-powered biosensor based on DNA bioconjugates and a nitrogen doped ultra-thin carbon shell[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2020, 8(7): 1389–1395.
- [124] Zhou M, Zhou N, Kuralay F, et al. A self-powered "sense-act-treat" system that is based on a biofuel cell and controlled by boolean logic[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2012, 51(11): 2686–2689.
- [125] Halámek J, Tam T K, Chinnapareddy S, et al. Keypad lock security system based on immune-affinity recognition integrated with a switchable biofuel cell[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(6): 973–977.
- [126] da Silva V T, Mozer T S, da Silva C A. Hydrogen: Trends, production and characterization of the main process worldwide[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(4): 2018–2033.
- [127] Vasilakos N P, Austgen D M. Hydrogen-donor solvents in biomass liquefaction[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1985, 24 (2): 304–311.
- [128] Tigabwa A, Ahmad Y, Murni M, et al. Mathematical and computational approaches for design of biomass gasification for hydrogen production: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(4): 2304–2315.

- [129] Arregi A, Amutio M, Lopez G, et al. Evaluation of thermochemical routes for hydrogen production from biomass: A review[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 165: 696–719.
- [130] Yang L, Ge X. Chapter three-biogas and syngas upgrading. *Advances in bioenergy*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2016: 125–188.
- [131] Osman A I, Mehta N, Elgarahy A, et al. Conversion of biomass to biofuels and life cycle assessment: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(6): 4075–4118.
- [132] Singh N, B Kumar A, Rai S. Potential production of bioenergy from biomass in an Indian perspective[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 39: 65–78.
- [133] Christian B, Esther L F. Commercialization of low carbon methanol[J]. *ATZextra Worldwide*, 2016, 21(11): 22–25.
- [134] Osman A, Abu D, Jehad K. Investigation of η - Al_2O_3 catalyst for dimethyl ether production[J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(4): 1236–1245.
- [135] Osman A, Abu D, Jehad K, et al. Silver-modified η - Al_2O_3 catalyst for DME production[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(45): 25018–25032.
- [136] Yang J, Xin Z, He Q, et al. An overview on performance characteristics of bio-jet fuels[J]. *FUEL*, 2019, 237: 916–936.
- [137] Hileman J, Stratton R W, Donohoo P E. Energy content and alternative jet fuel viability[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2010, 26(6): 1184–1195.
- [138] Nygren E, Aleklett K I, Hook M. Aviation fuel and future oil production scenarios[J]. *Energy Policy*, 2009, 37(10): 4003–4010.
- [139] Fargione J, Hill J, Tilman D, et al. Land clearing and the biofuel carbon debt[J]. *Science*, 2008, 319(5867): 1235–1238.
- [140] Moore R H, Thornhill K L, Weinzierl B, et al. Biofuel blending reduces particle emissions from aircraft engines at cruise conditions[J]. *Nature*, 2017, 543(7645): 411–415.
- [141] Tran S, Brown A, Olfert J S. Comparison of particle number emissions from in-flight aircraft fueled with Jet A1, JP-5 and an alcohol-to-Jet fuel blend[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(6): 7218–7222.
- [142] Cheng H, Wang L. Lignocelluloses feedstock biorefinery as petrorefinery substitutes[M]//*Biomass Now-Sustainable Growth and Use*. Intech: Rijeka Croatia, 2013: 347–388.
- [143] Pant D, Misra S, Nizami A, et al. Towards the development of a biobased economy in Europe and India[J]. *Critical Reviews in Biotechnology*, 2019, 39(6): 779–799.
- [144] Ozdenkci K, de B C, Muddassar H R, et al. A novel biorefinery integration concept for lignocellulosic biomass[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 149: 974–987.
- [145] Maity S K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part II[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 43: 1446–1466.
- [146] Paone E, Tabanelli T, Mauriello F. The rise of lignin biorefinery[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2020, 24: 1–6.
- [147] Kim J W, Kim K S, Lee J S, et al. Two-stage pretreatment of rice straw using aqueous ammonia and dilute acid[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(19): 8992–8999.
- [148] Geraint E, Claire S. *Biomass to liquids technology*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2012: 155–204.
- [149] Damartzis T, Zabaniotou A. Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(1): 366–378.
- [150] Geun-Cheol G, In-Seop C, Byung H K, et al. Operational parameters affecting the performance of a mediator-less microbial fuel cell[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2003, 18(4): 327–334.

The research progress of biomass energy utilization

JIA Yijiu, SHI Yali*

College of Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010051, China

Abstract With the increasingly serious energy crisis, the development of renewable clean energy as a substitute for fossil energy has always been the focus of scientific research. Biomass energy is the most promising alternative to fossil energy. This paper discusses the current situation and shortcomings of biomass energy utilization in five aspects: the source of biomass energy raw materials, the treatment of raw materials, biomass conversion technology, the application of biomass energy, and the development prospect of biomass energy. Although biomass energy research is booming, there are still some areas where improvements can be made: plants can be built close to the source of the feedstock to reduce feedstock costs; microalgae do not take up land and are a viable feedstock; feedstock pre-treatment needs to balance benefits and costs; for the choice of biomass conversion technology, a combination of biochemical and thermochemical conversion may be a good option; the application side of biomass energy can be biorefined to improve production efficiency, in addition, biofuel cells have great potential for development. This study aims to provide a theoretical basis and reference for the optimisation of existing technologies and future research and development of biomass energy.

Keywords biomass energy; biomass treatment; bioethanol; biodiesel; biogas; biological fuel cells ●



(责任编辑 徐丽娇)