西北大学学报(自然科学版)
2026 年 10 月,第 56 卷第 5 期,Oct. ,2026,Vol. 56,No. 5
Journal of Northwest University (Natural Science Edition)

·能源资源的绿色低碳转化与高效利用·

酒糟水热催化气化制甲烷特性及反应机理

王　浩[1],邵松禹[1,2],席柯楠[1,3],吕友军[1],贺　强[4],陈云峰[4],
晁海亮[4],张　坤[4],张瑞峰[4],杜　琼[4]

1. 西安交通大学 绿色氢电全国重点实验室,陕西 西安　710049;
2. 哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院,黑龙江 哈尔滨　150001;
3. 西北核技术研究院,陕西 西安　710024;4. 陕西燃气集团新能源发展股份有限公司,陕西 西安　710000

摘要　酿酒酒糟是富含有机质的大宗生物质固废,其高含水率特性导致传统厌氧发酵、合成气催化转化技术存在预处理能耗高、处理流程长、能量利用效率低的行业痛点。水热催化气化技术可免干燥直接处理高湿生物质,通过一步反应制备绿色甲烷,是极具工业化潜力的清洁高效生物质资源化技术。以我国西北地区典型的西凤酒糟、柳林酒糟、杜康酒糟为研究对象,系统开展水热催化气化制甲烷的实验研究,厘清了不同来源酒糟的水热催化气化行为差异与特性规律,阐明了其催化气化反应机理,获得了全流程最优工艺参数:3 类酒糟的最佳气化物料浓度均为 3.5%,总投料量 6.0 g 时雷尼镍催化剂的最优投加量为 2.0 g,西凤、柳林酒糟的最优气化温度为 320 ℃,杜康酒糟的最优气化温度为 340 ℃,体系最佳反应时间为 100 min。该研究完善了白酒糟水热催化气化的基础数据库,可为生物质水热催化气化制甲烷技术的工程放大与工业化应用提供核心数据支撑与理论指导。

关键词　水热催化;酒糟;雷尼镍;甲烷;反应机理
中图分类号:TB37　　**DOI**:10.16152/j.cnki.xdxbzr.2026-05-005

The methane production characteristics and reaction mechanism of distillers' grains via hydrothermal catalytic gasification

Wang Hao[1], Shao Songyu[1,2], Xi Kenan[1,3], Lyu Youjun[1], He Qiang[4], Chen Yunfeng[4], Chao Hailiang[4], Zhang Kun[4], Zhang Ruifeng[4], Du Qiong[4]

1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;
2. School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;
3. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710024, China;
4. Shaanxi Gas Group New Energy Development Co., LTD, Xi'an 710000, China

Abstract　Baijiu distillers' grains are a bulk biomass solid waste rich in organic matter. Their inherent high

收稿日期:2026-01-10　　修回日期:2026-02-05
基金项目:国家自然科学基金(52406193);中国博士后科学基金(2024M762591);陕西省自然科学基础研究计划项目(2024JC-YBQN-0408);陕西省科技创新团队项目(2025RS-CXTD-014)。
第一作者:王浩,男,博士,助理教授,硕士生导师,从事生物质水热转化研究,wanghao@mail.xjtu.eru.cn。
通信作者:吕友军,男,博士,教授,博士生导师,从事多相流热化学研究,yjlu@mail.xjtu.edu.cn。

moisture content leads to critical industrial pain points of conventional treatment technologies, including anaerobic fermentation and syngas catalytic conversion, namely high pretreatment energy consumption, long treatment cycle, and low energy utilization efficiency. Hydrothermal catalytic gasification technology, which enables direct treatment of high-moisture biomass without drying pretreatment and one-step production of green methane, is a clean and efficient biomass resource utilization approach with outstanding industrialization potential. In this work, three typical baijiu distillers' grain samples from Northwest China, i. e., Xifeng distillers' grains, Liulin distillers' grains, and Dukang distillers' grains, were selected as research objects, and a systematic experimental investigation on methane production via hydrothermal catalytic gasification was conducted. We clarified the differences in hydrothermal catalytic gasification behavior and characteristic laws of distillers' grains from different sources, elucidated the underlying mechanism of the catalytic gasification reaction, and obtained the optimal full-process process parameters. The results demonstrate that the optimal gasification feed concentration for all three types of distillers' grains is 3. 5%. At this optimal concentration with a total feed mass of 6. 0 g, the optimal dosage of Raney Ni catalyst is 2. 0 g. The optimal gasification temperature is 320 ℃ for Xifeng and Liulin, and 340 ℃ for Dukang, with an optimal reaction time of 100 min for the entire reaction system. This study enriches the fundamental database for the hydrothermal catalytic gasification of baijiu distillers' grains, and can provide core data support and theoretical guidance for the engineering scale-up and industrial application of biomass hydrothermal catalytic gasification technology for methane production.

Keywords　hydrothermal catalysis; distillers' grains; Raney nickel; methane; reaction mechanism

天然气是重要的化工原料,但我国天然气储量较少,十分依赖进口,2024 年中国天然气需求继续增长,天然气表观消费量 4 219 亿 m^3,同比增长 323 亿 m^3。预计 2025 年中国天然气需求量有望达 4 470 亿 m^3,同比增长 250 亿 m^3。天然气仍将在中国能源转型进程中扮演重要角色[1]。与此同时我国生物质资源丰富[2],利用生物质制取甲烷可以有效地缓解我国天然气不足的现状。

生物质水热催化气化是一种广泛应用的热化学过程[3],可获得比原料本身更有价值和潜在应用的产品[4]。国内外研究者们对不同生物质的气化特性进行了大量的研究,原料包括但不限于纤维素[5]、木质素[6]、造纸黑液[7]、藻类微生物[8]、褐煤[9]、含油废水[10]等。可用于气化的生物质大多含水量较高,传统的生物质气化技术必须先对生物质进行干燥处理,导致了能量的巨大消耗[11],而生物质水热催化气化技术则无需干燥处理,可获得较高的生物质转化率,同时降低了气化成本和能量消耗,适用于处理高含水量的生物质[12]。通过调节反应温度、反应压力以及使用高甲烷选择性的催化剂[13-15],可以让水热催化气化产物中的 CH_4 含量大幅提高,达到制取甲烷的目的[8, 16-18]。

酒文化的历史源远流长,作为酿酒的副产品,酒糟中含有大量的淀粉、脂肪、蛋白质、纤维素等有机质[5]。酒糟的主要再利用方式有生产蛋白饲料[19-20]、制备生物活性炭[21-22]、热解气化制燃气、生产肥料[23]、发酵产沼气或乙醇、提取油脂[24-25]及蛋白质[26]等成分。目前对酒糟能源化利用的研究还不够充分,直接燃烧酒糟容易造成污染,发酵处理则需要较大的场地,热解气化则会产生较多的焦油、焦炭且热解温度很高。利用水热催化技术可以将酒糟转化为可燃的富甲烷气体,能有效地利用酒糟化学能,避免了环境污染。

酒糟的传统利用方式主要包括饲料化、肥料化、热解气化和厌氧发酵等[27]。然而,饲料化和肥料化利用附加值较低,且酒糟易腐败变质,存在二次污染风险。厌氧发酵虽能产生沼气,但木质纤维素结构导致降解速率慢、产气周期长达数周,且高稻壳含量酒糟易造成体系堵塞[28]。热解和气化则需要预先将酒糟含水率从 60% 以上降至 10% 以下,干燥能耗巨大;同时,焦油产率高、气体净化成本昂贵。直接燃烧则因酒糟中氮、硫含量较高而面临烟气治理难题[29]。上述技术路线的共性瓶颈在于:酒糟的高含水率特性导致预处理能耗高、处理流程长、能量利用效率低。值得注意的是,酒糟与其他生物质原料(如玉米秸秆、稻壳、藻类、厨余垃圾等)存在本质区别,这使其水

热催化气化转化具有独特优势。首先,白酒糟含水率高达 60% ~65%,远高于常规热解气化技术对原料含水率低于 10% ~15% 的要求,使得免干燥的水热催化气化技术在处理酒糟时具有其他技术无法比拟的能耗优势[27, 30]。其次,酒糟中残留的乙醇(约 2% ~5%,取决于蒸馏工艺)在反应初期即可快速气化生成 H_2 和乙醛等中间产物[31],为后续固态有机质的催化甲烷化提供原位氢源和活性前驱体,这一"自供氢"效应在纤维素、木质素等纯组分生物质的水热气化中并不存在。再者,酒糟富含稻壳等惰性难降解组分,其固定碳含量较高,导致其气化行为有别于藻类、厨余垃圾等易降解生物质[29]。上述差异决定了酒糟水热催化气化的反应机理和最优工艺参数无法简单移植自现有文献,亟需开展针对性的系统研究。

水热催化气化技术可免干燥直接处理高含水率酒糟,通过一步反应在数十分钟内将有机质转化为富甲烷气体,兼具流程短、效率高、无干燥能耗等优势,是解决上述瓶颈的理想途径。现有生物质水热催化气化研究多聚焦于模型化合物与单一原料,针对白酒糟这类高湿工业副产物的气化特性对比与机理实证仍不充分,难以支撑工艺放大。从现有文献来看:水热环境下葡萄糖的甲烷产率在 650 ℃达 2.3 mol/kg[32];微藻类生物质在 430 ℃、1 h 条件下,采用 Pd/C 和 Rh/C 催化剂可获得 6.177.19 mmol/g 的甲烷产率[33];餐厨垃圾在 600 ℃ ~700 ℃、3 ~15 min 条件下,碳气化效率最高可达 78.65%[34]。然而,上述研究的原料均不含残留乙醇组分,也未涉及高稻壳含量对气化过程的影响,其结论对酒糟的适用性有待验证。因此,有必要对比酒糟与上述典型生物质的气化性能差异。现有研究仍存在三方面不足:一是多以纤维素、木质素等纯组分或单一生物质为研究对象,缺乏不同产地白酒糟的气化特性系统对比;二是酒糟水热气化的反应路径多基于最终产物反推,缺少中间产物的直接实验证据;三是催化剂在酒糟气化体系中的最优投加规律与作用边界尚不明确。针对上述问题,本文以 3 种典型白酒糟为对象开展了水热催化气化制甲烷的实验研究,探究了物料浓度、催化剂用量、反应温度和反应时间等因素对酒糟气化效果的影响,获得了 3 类酒糟的最优工艺参数,阐明了多路径协同反应机理,可为生物质水热催化气化制甲烷技术的工业化应用提供重要依据。

1 实验系统与方法

1.1 原料及试剂

酒糟是高粱、大麦等粮食酿造白酒后产生的副产物,酒糟中不仅含有蛋白质、纤维素等有机质,其中还含有在酿造过程中未能完全收集的酒精,无论是酒精还是酒糟中的有机质都可以利用水热催化气化技术制成富含甲烷的可燃气体。实验采用的酒糟分别由陕西西凤酒股份有限公司、陕西柳林酒业集团有限公司和陕西杜康酒业集团有限公司提供,下文分别简称为"西凤酒糟""柳林酒糟"和"杜康酒糟"。3 种酒糟的原始图片如图 1 所示。酒糟元素分析和灰分测定结果见表 1。需要说明的是,白酒糟作为多菌种固态发酵的复杂副产物,其主要有机质由纤维素、半纤维素、木质素及粗蛋白等构成。尽管本研究未对各组分进行单独定量,但据文献报道,典型浓香型白酒糟的纤维素含量约为 14% ~22%,半纤维素约为 12% ~18%,木质素约为 15% ~25%,粗蛋白约为 18% ~25%[5, 27, 35]。其中,纤维素和半纤维素主要来源于高粱、小麦等谷物原料的种皮和细胞壁;木质素则主要来自稻壳等辅料;粗蛋白来源于发酵过程中微生物菌体及其代谢产物的积累。上述组分构成了酒糟水热催化气化的主要反应物基础。相较于微藻(粗蛋白约 40% ~60%,脂质约 10% ~30%)、玉米秸秆(纤维素约 35% ~45%,木质素约 15% ~20%)等典型生物质[8, 36],酒糟的显著特征在于纤维素和木质素含量相当、蛋白质含量居中,且同时含有残留乙醇(约 2% ~5%),这种独特的组分谱系决定了其水热催化气化行为具有区别于其他生物质的特殊性。



(a)西凤酒糟 (b)柳林酒糟 (c)杜康酒糟

图 1 酒糟的实物图

Fig. 1 Physical pictures of distiller's grains

在生物质水热催化气化制甲烷实验中,去离子水既为反应提供了高温高压的水相环境,也参与了反应,本实验所使用的去离子水由湖南启沁环保科技有限公司的 Q-Piter20-DVX 型超纯水机制备。

表 1　酒糟的工业分析与元素分析

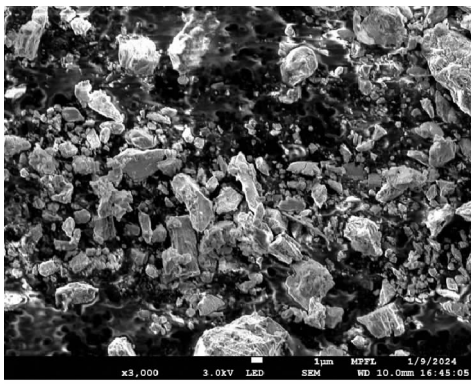
Tab. 1　Proximate analysis and elemental analysis of distiller's grains

分析项目	西凤酒糟	柳林酒糟	杜康酒糟
	工业分析/wt%		
水分 Mwd	60.20	65.50	61.50
挥发分 Vwd	14.07	23.47	27.65
固定碳 FCwd	6.89	5.05	5.54
灰分 Awd	5.56	5.98	5.31
	元素分析/wt%		
C	49.31	55.77	48.86
H	7.96	9.45	7.38
O	39.34	33.06	40.26
N	1.94	1.53	3.29
S	0.45	0.56	0.21
低位发热量/(MJ·kg^{-1})	14.07	12.61	13.12

本实验所使用的雷尼镍甲烷化催化剂由阿拉丁生化科技股份有限公司提供。雷尼镍由 Ni-Al 合金经碱溶法制备,具有多孔海绵状结构,已被证实为水热条件下高效的甲烷化催化剂[16, 37]。相较于 KOH、Na_2CO3 等均相酸碱催化剂,雷尼镍的优势在于:可通过过滤简单分离回收,避免均相催化剂回收所需的高能耗分离工序;不腐蚀不锈钢反应釜,而均相碱催化剂在高温水热条件下会显著加剧设备腐蚀;在反应路径上更适配甲烷化反应,而非像均相碱催化剂那样倾向于促进水气变换反应生成 H_2。综合上述因素,本研究选用雷尼镍作为催化剂。雷尼镍宏观上为 150 μm 的微粒,主要活性成分是 Ni,质量分数为 20% ~40%;微观上颗粒粒径分布较宽,其中细小颗粒粒径多为 1 ~5 μm,部分团聚大颗粒粒径可达 10 μm 以上。雷尼镍的宏观形貌与微观形貌如图 2 所示。



(a)雷尼镍



(b)雷尼镍SEM图

图 2　雷尼镍的实物照片和 SEM 图

Fig. 2　Physical photographs and SEM images of Raney nickel

1.2　实验系统与方法

本实验所用生物质水热催化气化制甲烷系统如图 3 所示,主要包括水热反应釜(设计温度 500 ℃,最高承压 30 MPa)、电加热炉(额定功率 1.3 kW,最高温度 850 ℃)、温度传感器及压力表。反应釜总长约 400 mm,总填料量固定为 6.0 g(含生物质、去离子水和催化剂),充入 10 MPa 氩气作为初始保护气氛。反应釜以电热炉加热至设定温度后停留预设时间,随即水浴冷却至室温;气体产物由集气袋收集,总产气量以湿式气体流量计计量,组分采用配备 TCD 检测器的气相色谱仪(GC9790II,TDX-01 色谱柱)分析。

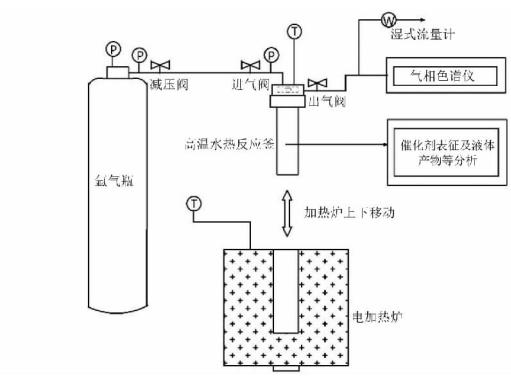


图 3　间歇式生物质水热催化气化制甲烷实验装置示意图

Fig. 3　Schematic diagram of the experimental device

在具体设定实验工况前需要说明的是,本文采用的间歇式反应釜需要一段升温时间才能达到设定温度,生物质的反应时间为反应釜在设定温度停留的时间。为明确升温过程对反应体系压力的影响,单独测定了 6.0 g 去离子水在密闭釜内压力随温度的变化,结果如图 4 所示。

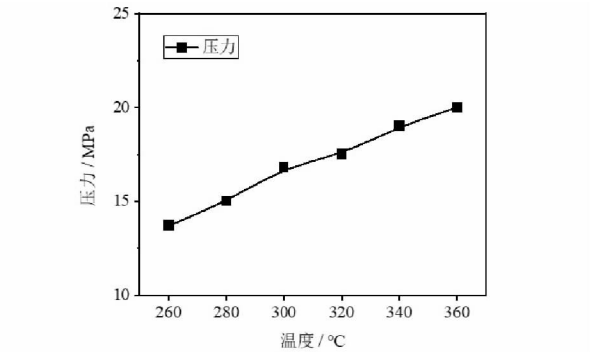


图 4 釜内压力随温度的变化情况

Fig. 4 Pressure variatio in the kettle with temperature

本文以有机质浓度表征浆料中反应物的实际含量,将其定义为生物质干燥无灰基质量与反应底物(生物质 + 去离子水)总质量之比。

$$C_{dis} = m_{dis}(1 - M_{wd} - A_{wd})/(m_{dis} + m_{water}) \quad (1)$$

式中:C_{dis} 为酒糟的有机质浓度,%;m_{dis} 为酒糟的添加质量,g;M_{wd} 为含水率,%;A_{wd} 为灰分含量,%;m_{water} 为去离子水添加质量,g。各影响因素的研究工况范围汇总于表 2。

表 2 实验工况设定

Tab. 2 Experimental conditions

影响因素	工况
催化剂	雷尼镍
有机质浓度	4.5% ~2.5%
催化剂用量	1 ~3 g
反应温度	280 ~360 ℃
反应时间	5 ~140 min

1.3 实验数据分析

气相色谱由浙江福立分析仪器股份有限公司生产,型号为 GC9790II。检测器为 TCD 检测器,色谱柱型号为 TDX-01,所用载气为高纯氩气(体积分数 99.99%),能够检测到的气体有 H_2、CO_2、N_2、CO、CH_4、C_2H_4 等,使用仪器前用标准气对色谱进行校正。在获得了产物中气体的组成成分及占比后,再结合生物质产气体总量计算出各个组分的产率。

本文对生物质气化效果的评价指标如表 3 所示,除表中指标外,还需关注生成气的组成(气体的摩尔百分含量)。

对于液相产物,将残液进行过滤后,使用二氯甲烷对残液进行萃取,然后抽取一定量的有机质溶液并利用气相色谱质谱联用仪(Agilent HP GC6890-MSD5973)对残液中的遗留有机质进行分析,可以根据定性分析的结果对酒糟的水热催化气化过程进行推测。

表 3 评价指标及计算方法

Tab. 3 Evaluation index and calculation method

评定项目	缩写	计算方法
气体产率	—	每千克生物质所产的气体摩尔量
气化率	GE	气体产物总质量与参加反应的生物质中干质的质量比
碳气化率	CE	气体产物中碳元素的总质量与参加反应的生物质中碳元素的质量比
氢气化率	HE	气体产物中氢元素的总质量与参加反应的生物质中氢元素的质量比
冷气效率	CgE	气体产物总热值与参加反应的生物质的低位热值之比

2 结果与讨论

2.1 有机质浓度的影响

以西凤酒糟为反应物,反应温度 320 ℃,催化剂的用量为 2.0 g,反应 100 min,控制总填料量为 6.0 g,调整西凤酒糟和去离子水的添加比例,使得浆料的有机质浓度分别为 4.5%、4.0%、3.5%、3% 和 2.5%,反应结果如图 5 所示。

图 5(a)展示了产气成分的变化,随着有机质浓度降低,H_2 的含量从 34.29% 增至 45.95%,CO_2 的含量由 32.24% 降至 24.85%,CH_4 的含量先上升后下降。图 5(b)展示了气体产率的变化,当总填料量为 6.0 g 且有机质浓度为 3.5% 时,CH_4 的产率最高,CO_2 的产率也达到了最大值。根据图 5(c)、(d),当总填料量为 6.0 g 且有机质浓度为 3.5% 时,酒糟气化率、碳气化率、氢气化率和冷气效率均达到了最大值。在有机质浓度进一步降低时,气化率和冷气效率都下降了,可能是因为固态的酒糟在反应釜底部直接受电热炉加热,会有一定质量的酒糟发生炭化,当酒糟填料量降低到一定程度时,被炭化的酒糟对气化率、碳气化率、氢气化率和冷气效率产生了影响。综上,在使用西凤酒糟时,在反应温度 320 ℃、雷尼镍用量 2.0 g、总填料量为 6.0 g、反应 100 min 的条件下,

最佳有机质浓度为 3.5%。

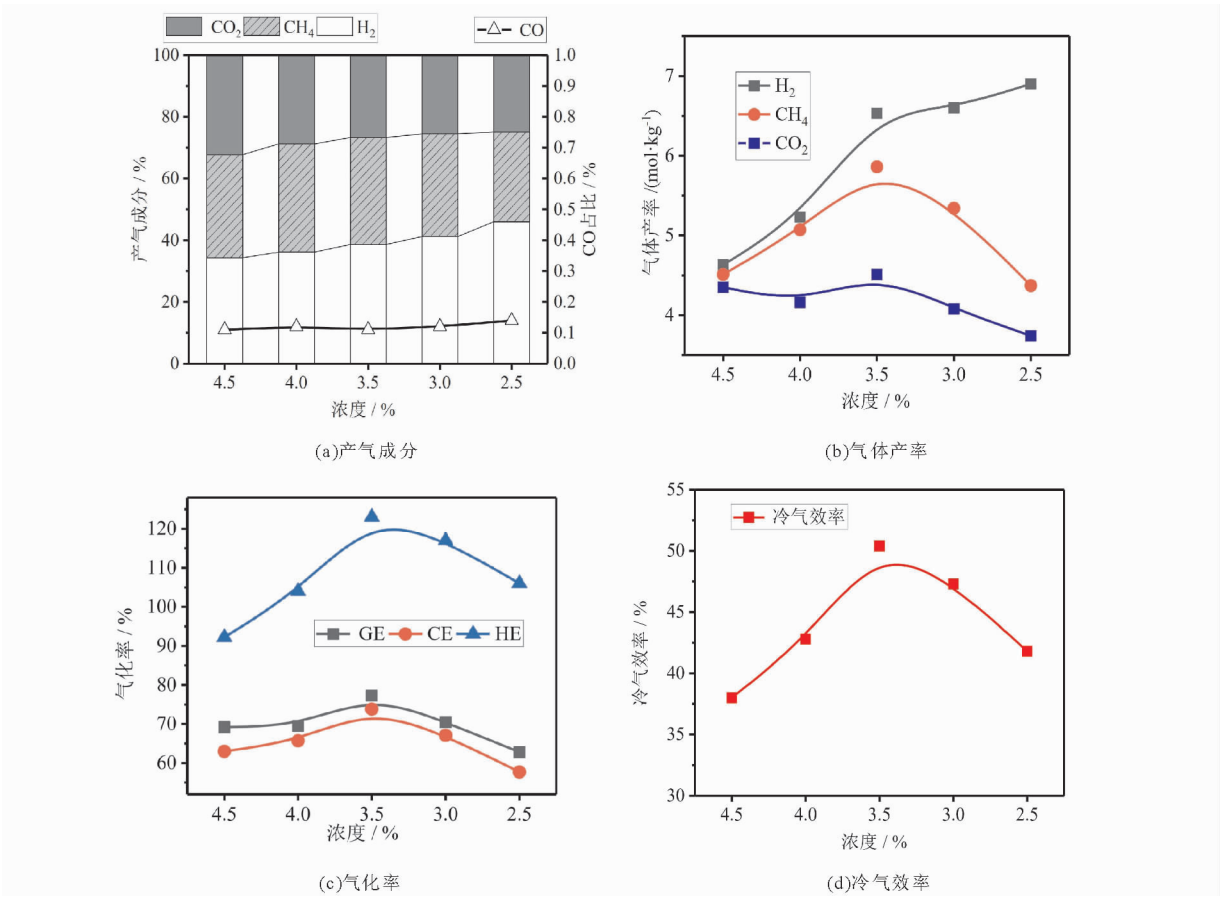


图 5　不同有机质浓度西凤酒糟水热催化气化结果

Fig. 5　Results of hydrothermal catalytic gasification of Xifeng grains with different organic matter concentrations

以柳林酒糟为反应物,反应温度 320 ℃,催化剂的用量为 2.0 g,反应 100 min,控制总填料量为 6.0 g,调整柳林酒糟和去离子水的添加比例,使得浆料的有机质浓度分别为 4.5%、4.0%、3.5%、3%和 2.5%,反应结果如图 6 所示。

图 6(a)为产气成分的变化,随着加水量提高、生物质浓度降低,H_2 的含量从 22.81% 增至 32.33%,CO_2 的含量由 30.56% 降至 24.57%,CH_4 的含量由 46.58% 降至 42.99%。根据图 6(b)可知,当有机质浓度为 3.5% 时,CH_4 的产率最高,CO_2 的产率也达了到最大值。根据图 6(c)、(d),当有机质浓度为 3.5% 时,酒糟气化率、碳气化率、氢气化率和冷气效率均达到了最大值。故使用柳林酒糟时,在反应温度 320 ℃、雷尼镍用量 2.0 g、总填料量为 6.0 g、反应 100 min 的条件下,最佳有机质浓度为 3.5%。

以杜康酒糟为反应物,反应温度 340 ℃,催化剂的用量为 2.0 g,反应 100 min,控制总填料量为 6.0 g,调整杜康酒糟和去离子水的添加比例,使得浆料的有机质浓度分别为 4.5%、4.0%、3.5%、3%和 2.5%,反应结果如图 7 所示。

图 7(a)为产气成分的变化,随着加水量提高、浓度降低,H_2 的含量从 22.19% 增至 32.51%,CO_2 含量由 32.24% 降至 24.85%,CH_4 含量由 46.57% 降至 41.96%。图 7(b)展示了产率的变化,当填入总质量 6.0 g 且浓度为 3.5% 的浆料时,CH_4 产率最高,达到了 5.96 mol/kg。根据图 7(c)、(d),当填入总质量 6.0 g 且浓度为 3.5% 的浆料时,酒糟气化率、碳气化率、氢气化率和冷气效率均较为理想。考虑到本实验的目标为制取甲烷,应尽可能提高甲烷产率及其含量,降低氢气含量,即在使用杜康酒糟时,在温度 340 ℃、雷尼镍用量 2.0 g、总填料量为 6.0 g、反应 100 min 的条件下,最佳有机质浓度为 3.5%。

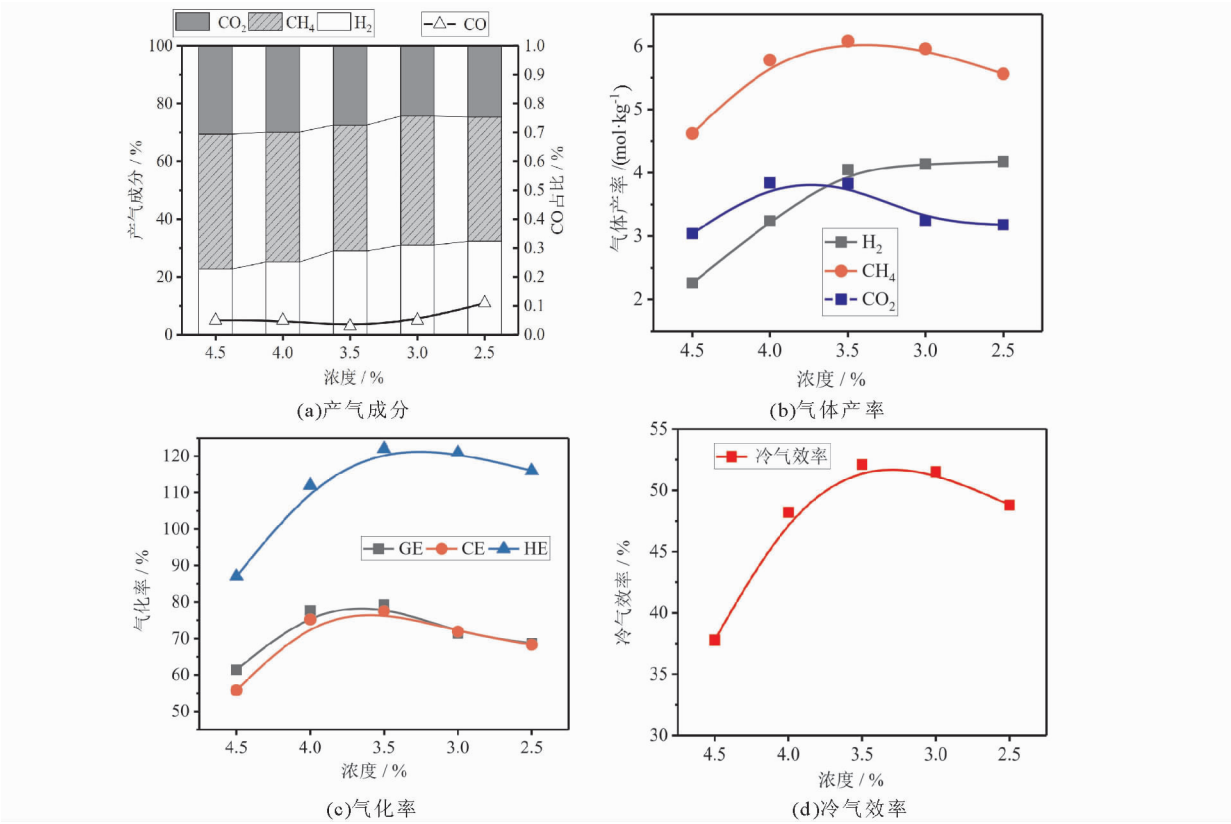


图 6 不同有机质浓度柳林酒糟水热催化气化结果

Fig. 6 Results of hydrothermal catalytic gasification of Liulin grains with different organic matter concentrations

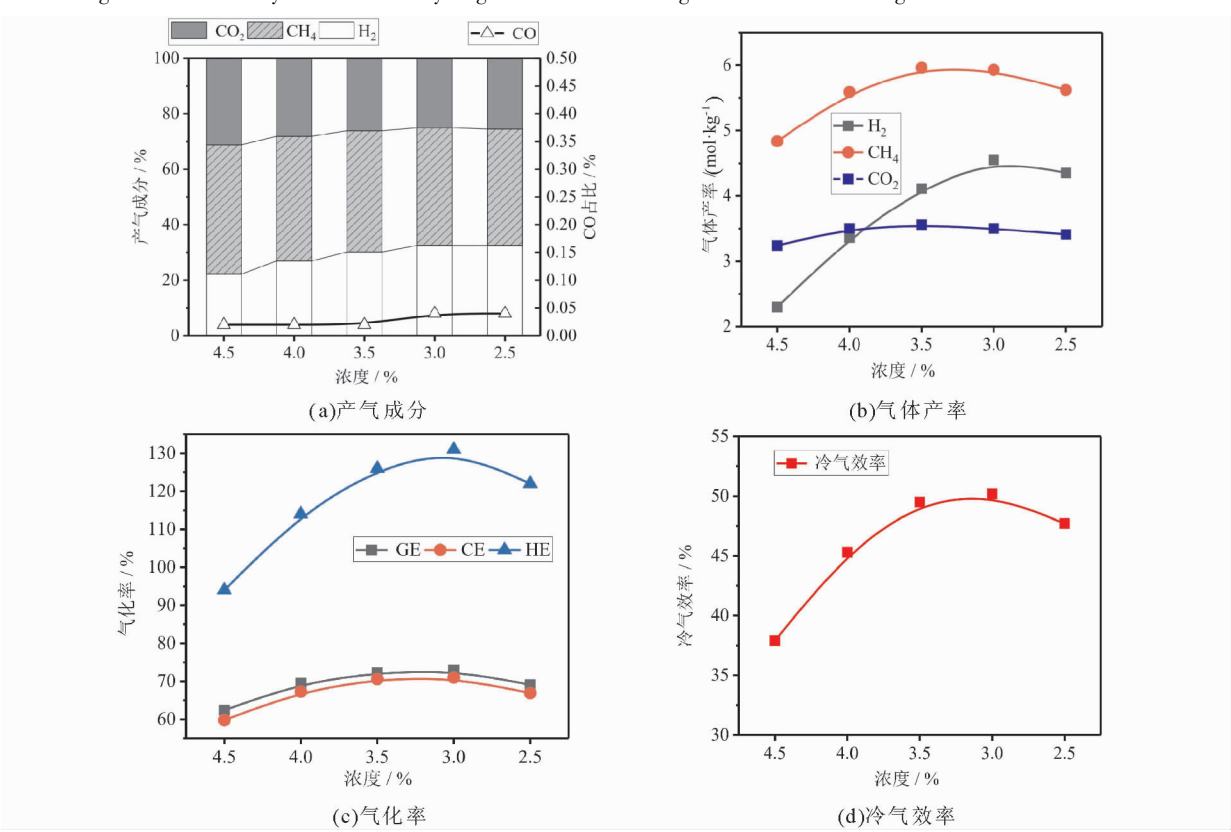


图 7 不同有机质浓度杜康酒糟水热催化气化结果

Fig. 7 Results of hydrothermal catalytic gasification of Dukang grains with different organic matter concentrations

2.2　催化剂用量的影响

以西凤酒糟为反应物，物料有机质浓度为 3.5%，总填料量 6.0 g，反应温度 320 ℃，催化剂用量分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 g，反应 100 min，实验结果如图 8 所示。催化剂用量对西凤酒糟气化产物组成的影响如图 8(a)所示。随着催化剂用量的增加，产物中：H_2 的含量呈上升趋势，从 23.28% 增加到 43.94%；CO_2 的含量逐渐下降，从 32.54% 降至 27.04%；CH_4 的含量则从 44.09% 降至 28.90%；CO 的含量则几乎一直维持在 0.10% 左右。

根据 8(b)，在 1.0 ~ 2.0 g 的范围内，随着催化剂质量的增加，CH_4、H_2 和 CO_2 的产率均有增加，在催化剂用量为 2.0 g 时 CH_4 的产率达到了最大的 5.86 mol/kg，这是因为催化剂用量增加，活性位点增加[38-39]，促进了反应的进行。但在 2.0 ~ 3.0 g 的范围内 H_2 的生成量仍继续增加，CH_4 和 CO_2 的生成量则逐渐减少。可能的原因如下，根据图 8(c)，催化剂用量超过 2.0 g 后，碳气化率趋于稳定，表明有机物大分子已基本完成一次裂解。此时，过量的 Ni 活性位点不再显著促进甲烷化路径，反而更倾向于催化水煤气变换反应(WGS，$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$)及含氧中间体的蒸汽重整反应，这两类反应均能持续产生 H_2 和 CO_2，但不生成 CO(或所生成 CO 被快速转化)，这与实测 CO 含量始终极低(约 0.1%)的现象一致。同时，过量催化剂表面吸附的 C 中间体更易与 OH 或 O 结合生成 CO_2，而非与 H 结合生成 CH_4，即存在表面中间体竞争路径[40]。因此，CH_4 产率下降并非源于逆甲烷化，而是由于重整反应与甲烷化反应对活性位和碳中间体的竞争加剧，导致反应路径向产氢方向偏移[41]。从图 8(d)可看出，在 1.0 ~ 2.0 g 的范围内，冷气效率提升明显，但继续增加催化剂质量，冷气效率的增速则放缓，考虑到催化剂的成本，以及本实验的主要目的是制取甲烷，故以西凤酒糟为反应物，物料有机质浓度为 3.5% 且总填料量为 6.0 g 时，以 2.0 g 为最佳用量。

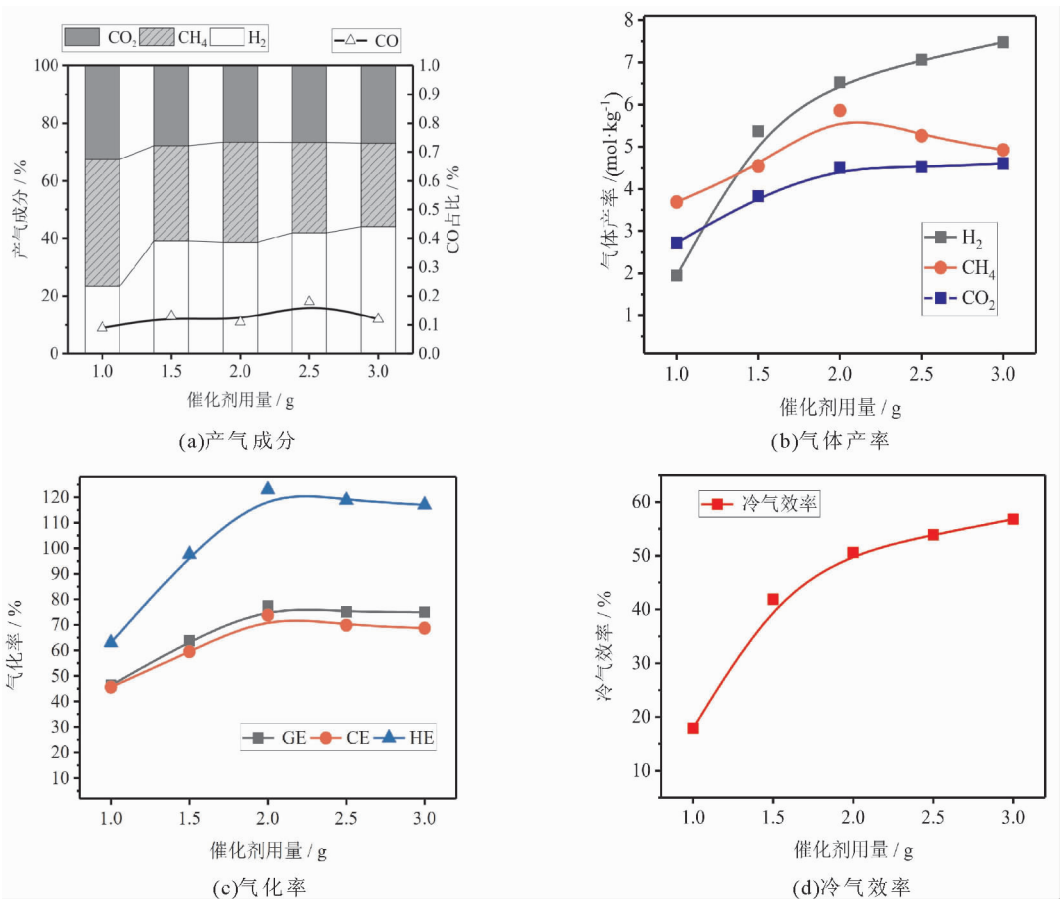


图 8　不同催化剂用量西凤酒糟水热催化气化结果

Fig. 8　Results of hydrothermal catalytic gasification of Xifeng distiller's grains with different catalyst dosage

以柳林酒糟为反应物,实验工况设定与西凤酒糟相同,实验结果如图 9 所示。

催化剂用量对柳林酒糟气化产物组成的影响如图 9(a)所示。随着催化剂量的增加,产物中:H_2 的含量从 17.62% 增加到 43.17%;CO_2 的含量从 31.08% 降至 21.79%;CH_4 的含量则从 51.27% 降至 35.01%;CO 的含量则几一直维持在 0.05% 以下。从图 9(b)中可看出,在催化剂用量为 2.0 g 时 CH_4 的产率达到了最大的 5.86 mol/kg,CO_2 的产率也达到了最大的 3.83 mol/kg,H_2 的产率则随着催化剂质量的增加由 1.34 mol/kg 增至 6.70 mol/kg。催化剂用量对柳林酒糟的碳氢气化率、冷气效率的影响也与西凤酒糟一致,2.0 g 催化剂为最佳用量。

在 340 ℃的温度下,以杜康酒糟为反应物,物料有机质浓度为 3.5%,总填料量 6.0 g,催化剂用量分别为 1.0、1.5、2.0、2.5、3.0 g,反应 100 min,实验结果如图 10 所示。

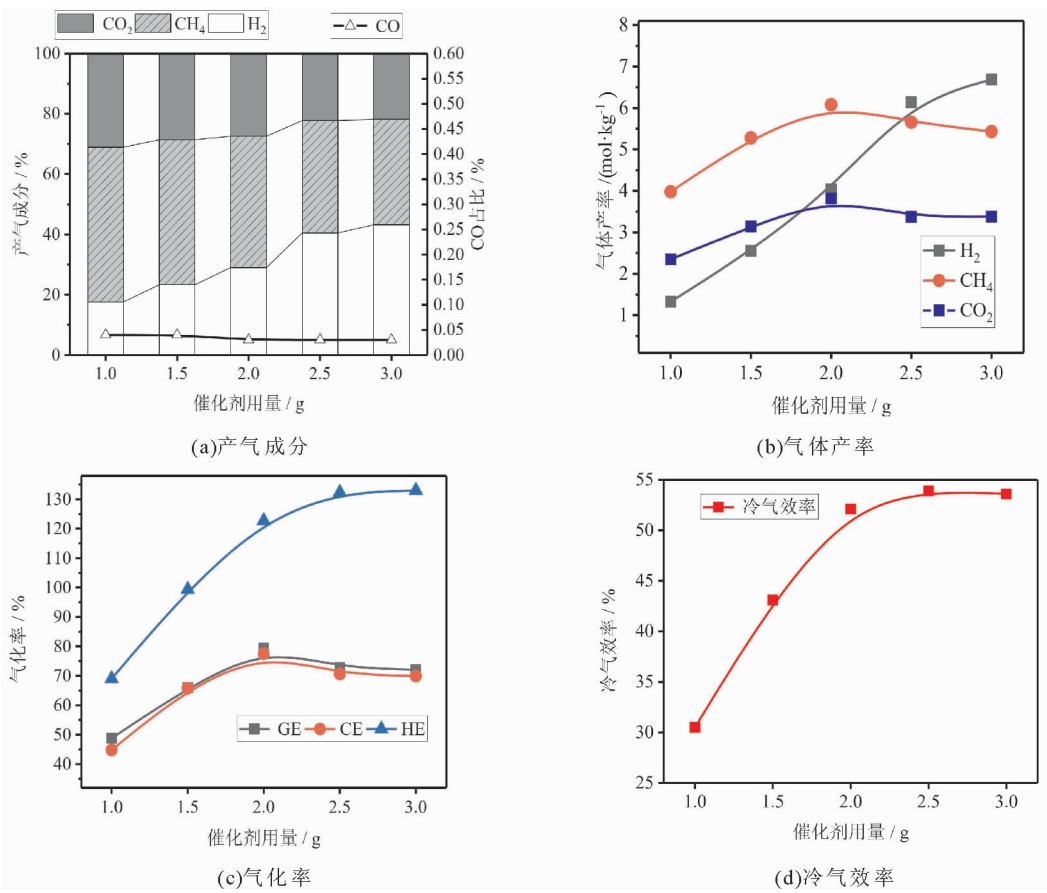


图 9 不同催化剂用量柳林酒糟水热催化气化结果

Fig. 9 Results of hydrothermal catalytic gasification of Liulin distiller's grains with different catalyst dosage

催化剂用量对杜康酒糟气化产物组成的影响如图 10(a)所示。随着催化剂用量的增加,产物中:H_2 的含量逐渐上升,从 28.55% 增加到 39.07%;CH_4 的含量则逐渐下降,从 48.00% 降至 38.46%;CO_2 的含量呈上升趋势,从 23.43% 增加到了 30.46%。

图 10(b)展示了催化剂用量对杜康酒糟气化产率的影响,在 2.0 g 的催化剂用量下 CH_4 的产率达到了最大的 5.96 mol/kg,随着催化剂质量的增加,H_2 的产率从 2.22 mol/kg 增至 6.05 mol/kg,CO_2 的产率从 1.83 mol/kg 增至 4.72 mol/kg。

由图 10(c)可知,在 1.5 g 的催化剂用量下,杜康酒糟的氢气化率已经达到了 111.05%,证明水中的氢元素转化成了氢气,而水中的 O 则与酒糟中的 C 结合生成 CO_2,导致了 CO_2 的产率不断上升,其百分含量也不断提高。图 10(d)显示在 2.0 g 的催化剂用量下杜康酒糟的冷气效率达到了最大值,继续增大催化剂用量会导致冷气效率降低,与前两种酒糟冷气效率在 2.0 ~ 3.0 g 的范围内缓慢略有上升的趋势不同。这可能是因为杜康酒糟的碳氢比相较于前两种酒糟更高,有更多的 C 元素和去离子水反应生成了较多的二氧化

碳,碳气化率一定时 CH_4 的产率随着催化剂质量增加迅速下降,导致了冷气效率的下降。综合考虑 CH_4 产率和能量利用效率,对杜康酒糟而言,当物料有机质浓度为 3.5% 且总填料量为 6.0 g 时,2.0 g 为最佳催化剂用量。

在 3.5% 的浆料浓度下每 6.0 g 混合物料中含有的酒糟干燥无灰基质量为 0.21 g,故可知实验中每克雷尼镍催化剂处理的酒糟干质量为 0.105 g。

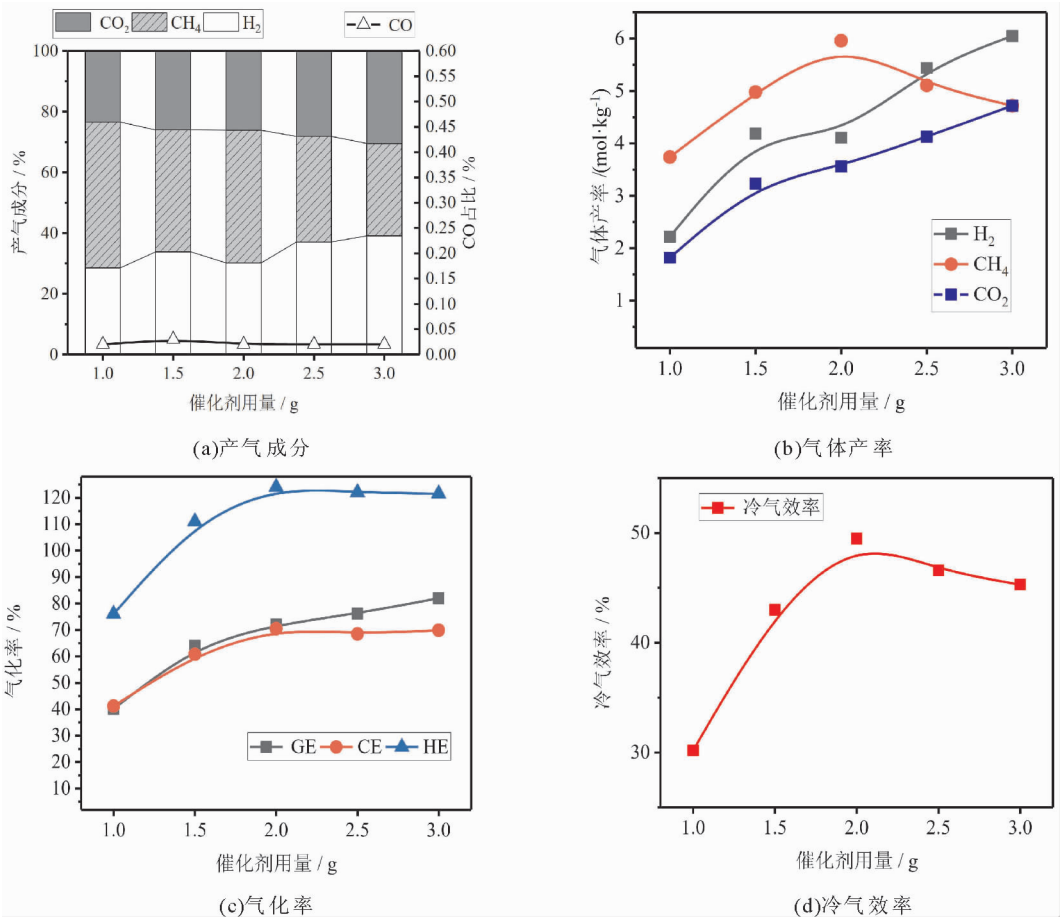


图 10　不同催化剂用量杜康酒糟水热催化气化结果

Fig. 10　Results of hydrothermal catalytic gasification of Dukang distiller's grains with different catalyst dosage

2.3　反应温度的影响

以西凤酒糟为反应物,物料有机质浓度为 3.5%,总填料量 6.0 g,雷尼镍用量为 2.0 g,温度设定为 280 ℃、300 ℃、320 ℃、340 ℃、360 ℃,反应 100 min,结果如图 11 所示。

温度对西风酒糟气化产物组成的影响如图 11(a)所示。随着温度提高:H_2 的百分含量不断上升,从 29.68% 增至 47.92%;CH_4 的百分含量则不断下降,从 43.71% 降至 25.86%;CO_2 的占比维持在 27% 左右;CO 的含量一直维持在 0.20% 以下并且存在上升趋势。表明随着温度的升高,酒糟中的有机物同样更倾向于生成氢气。

从 11(b)中可以看出:随着温度升高 CH_4 的产率先升后降,在 320 ℃ 时产率达到了最大的 5.86 mol/kg;随着反应温度的升高,H_2 的产率不断上升,从 3.00 mol/kg 增至 9.36 mol/kg;CO_2 的产率也不断地增加,从 2.68 mol/kg 增至 5.08 mol/kg。原因在于固态的酒糟更不易气化,使得生成甲烷的最佳温度增大,在 320 ~ 360 ℃ 的范围内的酒糟气化程度仍随温度增加而提高。

从图 11(c)可看出,280 ~ 320 ℃ 的范围内,随着温度提高碳气化率、氢气化率和生物质气化率不断提高,在 320 ~ 360 ℃ 内碳气化率维持稳定,氢气化率和生物质气化率增速放缓。说明在 320 ℃ 以上时,升高温度仍能提高西风酒糟的气化程度。根据图 11(d),在 320 ℃ 时西风酒糟的冷气效率达到了最大值,继续升温不仅无法提高生物质能的转化效率,反而会因散热降低能量利用效率。综合考虑甲烷产率、占比和能量利用效率等因素,对西风酒糟而言 320 ℃ 为最佳反应温度。

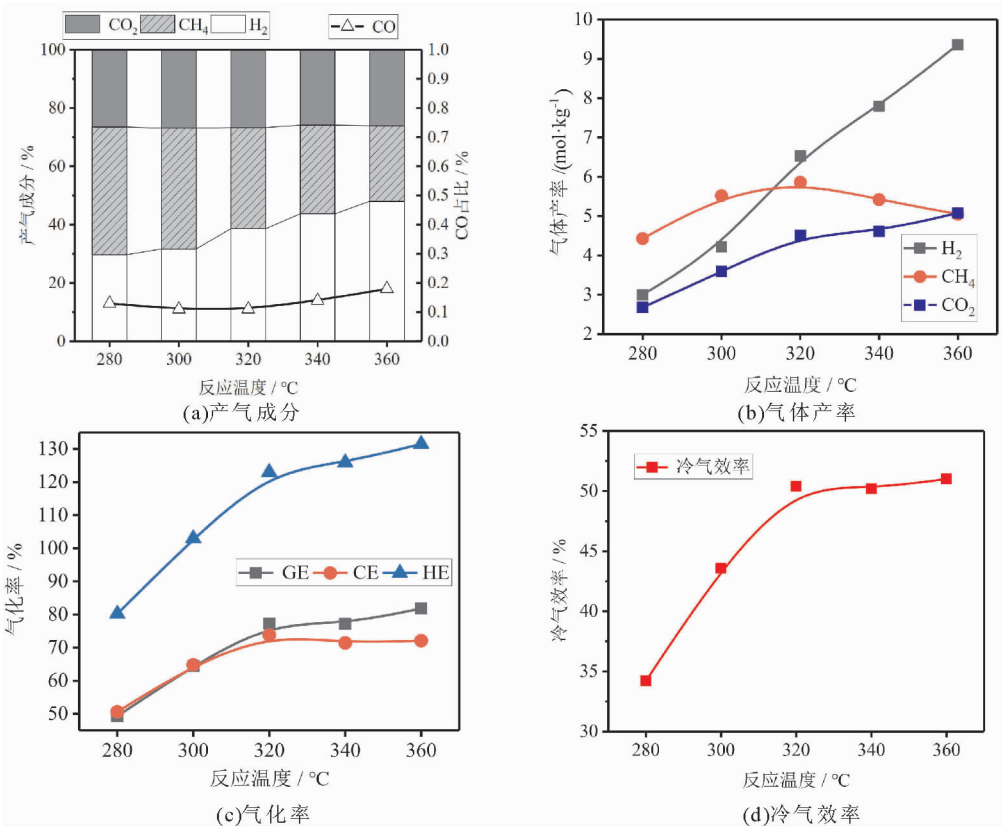
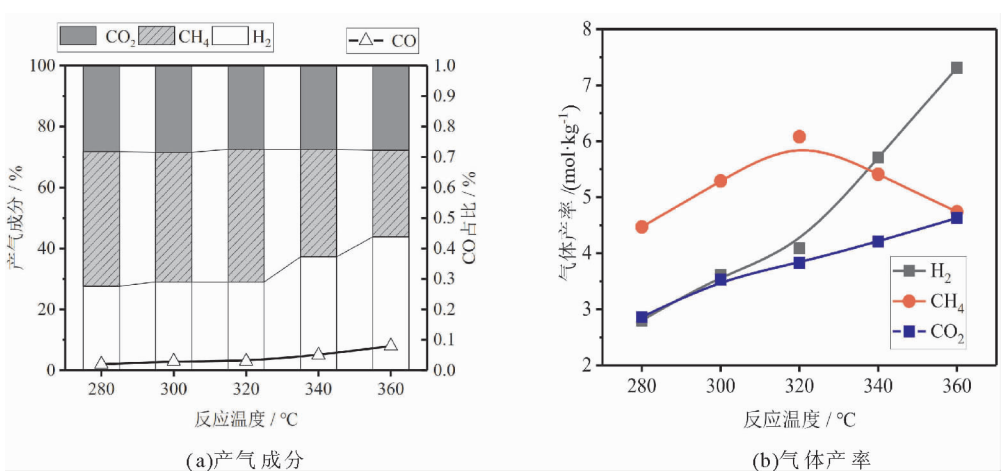


图 11 不同温度下西凤酒糟水热催化气化结果

Fig. 11 Results of hydrothermal catalytic gasification of Xifeng distiller's grains at different temperatures

以柳林酒糟为反应物,条件设置与西凤酒糟相同,实验结果如图 12 所示。温度对柳林酒糟气化产物组成的影响如图 12(a)所示。随着温度提高:H_2 的百分含量不断上升,从 27.63% 增至 43.80%;CH_4 的百分含量则不断下降,从 44.12% 降至 28.41%;CO_2 的占比维持在 27% 左右;CO 的含量一直维持在 0.10% 以下并且存在上升趋势。温度对柳林酒糟气化产率的影响如图 12(b)所示。随着温度升高:CH_4 的产率先升后降,同样在 320 ℃时其产率达到了最大的 6.08 mol/kg;H_2 的产率不断上升,从 2.80 mol/kg 增至 7.31 mol/kg;CO_2 的产率从 2.86 mol/kg 增至 4.63 mol/kg。从图 12(c)中可看出,280 ~ 320 ℃的范围内,随着温度提高氢气化率和生物质气化率不断提高,但碳气化率却先升后降并在 320 ℃时达到最大值。



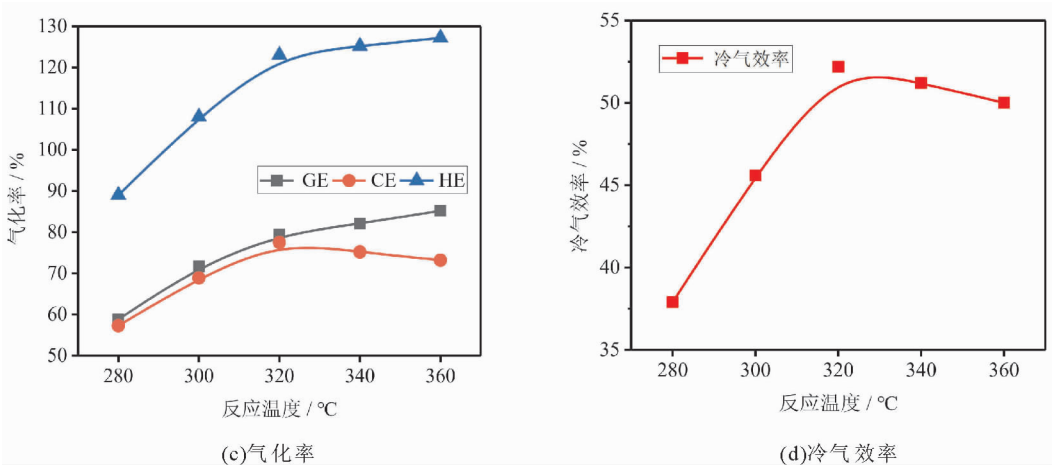


图 12　不同温度下柳林酒糟水热催化气化结果

Fig. 12　Results of hydrothermal catalytic gasification of Liulin distiller's grains at different temperatures

图 12(d)则表明在 320 ℃时柳林酒糟的冷气效率达到了最大值,继续升温将导致冷气效率下降。以上两图说明,虽然西凤酒糟和柳林酒糟均在 320 ℃时达到了甲烷产率的最大化,但二者气化的难易程度仍有所不同,柳林酒糟在 320 ℃时的碳气化率为 77.46%,西凤酒糟则为 73.83%,柳林酒糟更容易气化。这也导致在 320 ~ 360 ℃的范围内,柳林酒糟在高温下发生了炭化,使得碳气化率和冷气效率下降。综合考虑甲烷产率、占比和能量利用效率等因素,对柳林酒糟而言 320 ℃为最佳反应温度。

将生物质原料更换为杜康酒糟,物料有机质浓度为 3.5%,总填料量 6.0 g,雷尼镍用量为 2.0 g,反应温度设定为 320 ℃、330 ℃、340 ℃、350 ℃、360 ℃,反应 100 min,结果如图 13 所示。

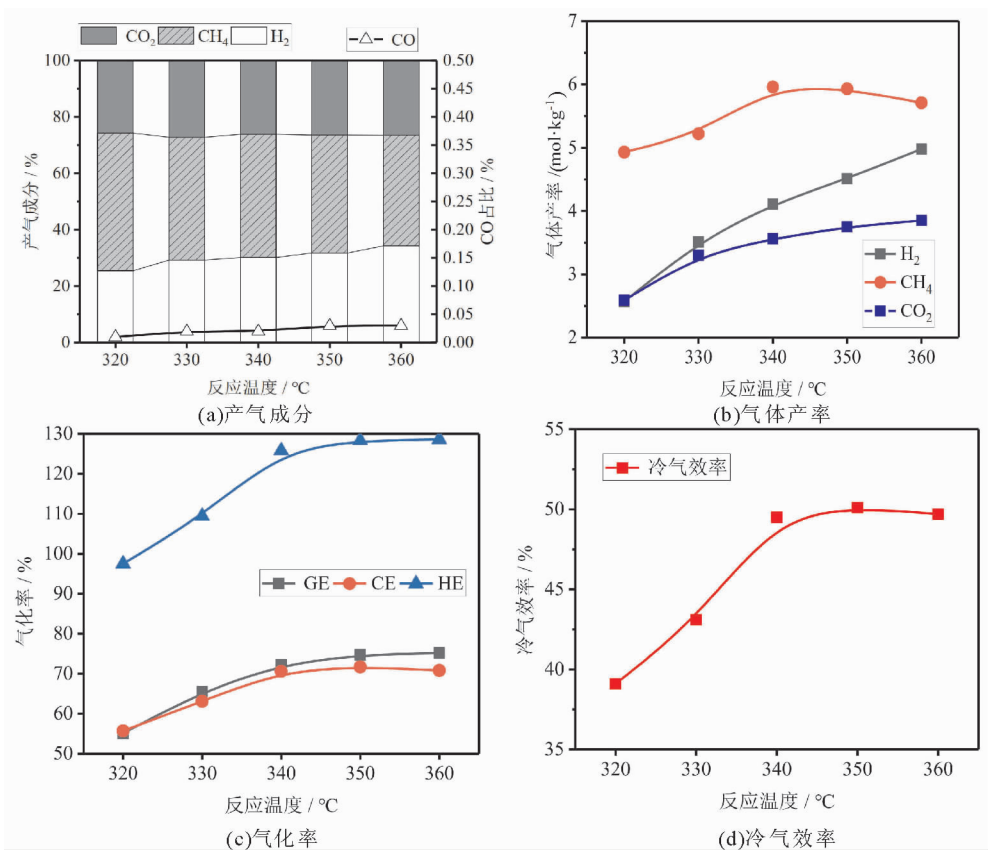


图 13　不同温度下杜康酒糟水热催化气化结果

Fig. 13　Results of hydrothermal catalytic gasification of Dukang distiller's grains at different temperatures

温度对杜康酒糟气化产物组成的影响如图 13(a)所示。随着温度提高:H_2 的百分含量不断上升,从 25.48% 增至 34.26%;CH_4 的百分含量则不断下降,从 48.81% 降至 39.25%;CO_2 的占比维持在 26% 左右;CO 的含量一直维持在 0.05% 以下并且存在上升趋势。从 13(b)中可以看出:随着温度升高 CH_4 的产率先升后降,在 320 ℃时产率达到了最大的 5.96 mol/kg;H_2 的产率不断上升,从 2.57 mol/kg 增至 4.98 mol/kg;CO_2 的产率从 2.59 mol/kg 增至 3.85 mol/kg。与前两种酒糟不同的是,在 320 ~ 360 ℃的杜康酒糟的甲烷产率一直高于氢气产率,可能说明杜康酒糟更适合产甲烷。从图 13(c)中可看出,320 ~ 340 ℃的范围内,随着温度提高碳气化率、氢气化率和生物质气化率不断提高,340 ~ 360 ℃的范围内碳气化率、氢气化率和生物质气化率维持稳定。图 13(d)则表明在 340 ℃时杜康酒糟的冷气效率达到了最大值,继续升温无法提高冷气效率。

以上数据说明,相较于前两种酒糟而言,杜康酒糟更不易气化,但所需温度差距不大,可能是因为杜康酒糟碳氢比更高,碳碳键更多导致的。综合考虑甲烷产率、占比和能量利用效率,对杜康酒糟而言 340 ℃的反应温度更佳。

2.4 反应时间的影响

在 320 ℃的反应条件下,以西凤酒糟为反应物,物料有机质浓度为 3.5%,总填料量 6.0 g,催化剂用量为 2.0 g,反应时间设定为 60、80、100、120、140 min,实验结果如图 14 所示。

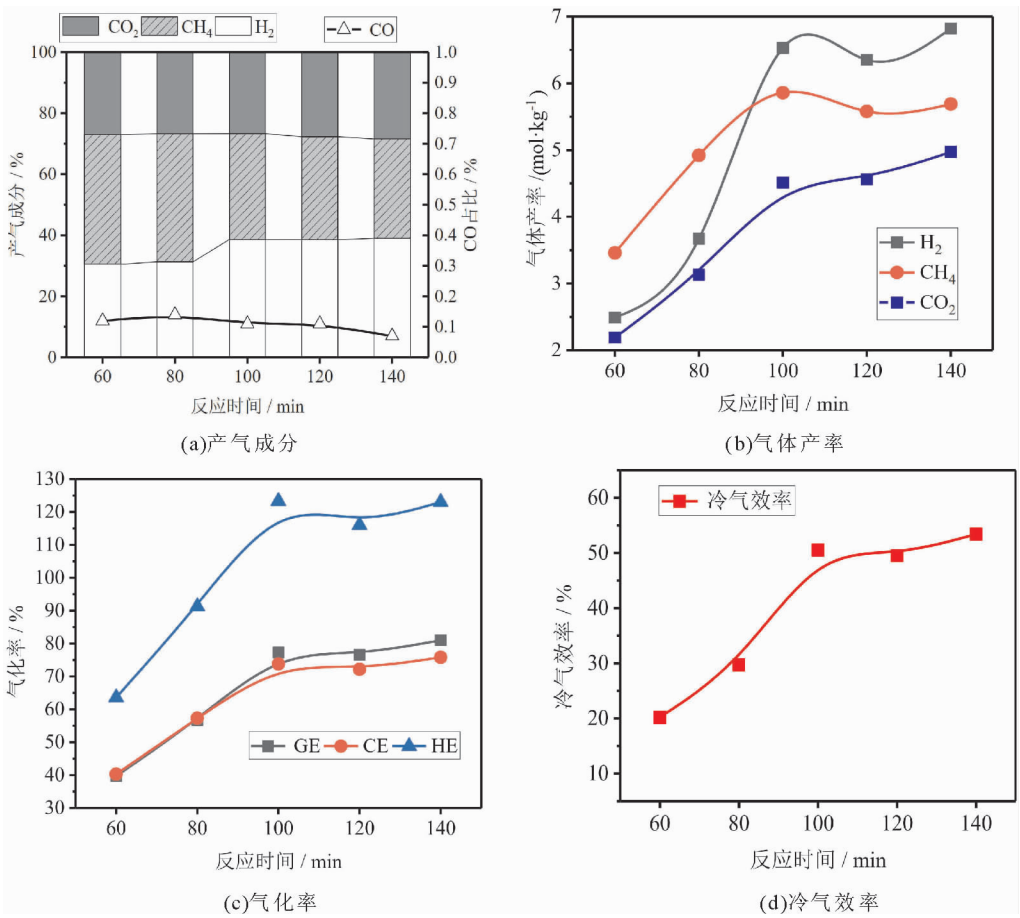


图 14 不同反应时间下西凤酒糟水热催化气化结果

Fig. 14 Results of hydrothermal catalytic gasification of Xifeng distiller's grains at different reaction times

由图 14%(a)可知,随着反应时间的增加,产物中:H_2 的百分含量从 30.52% 升至 39.03%;CO_2 的含量也略微上升,从 26.94% 升至 28.39%;CH_4 的百分含量则逐渐降低,从 42.43% 降至 32.50%。从图 14(b)中可以看出,在 60 ~ 100 min 的范围内,随着时间的延长,CH_4 的产率从 3.46 mol/kg 升至 5.86 mol/kg,H_2 的产率从 2.49 mol/kg 升至 6.53 mol/kg,CO_2 的产率从 2.20 mol/kg 升至 4.51 mol/kg。这表明随着时间的延长,酒糟中的有机质分解得越来越彻底,气化率程度越来越高。在 100 ~ 140 min 的范围内,

H_2 和 CO_2 的产率继续上升,CH_4 的产率则略有下降。以上数据表明,反应时间增长促使西凤酒糟气化,其原因也在于甲烷化反应是放热反应,随着反应时间的增加,酒糟的气化率达到极限,在电热炉的加热下,促进了甲烷化反应的逆向进行。图 14(c)显示,在反应 100 min 时,碳气化率达到了最大,氢气化率和生物质气化率也较为理想。从能量利用效率的角度分析,根据图 14(d),在 100 ~140 min 的范围内,冷气效率维持在 50% 左右,此时反应时间越长,能量利用效率越低。综合而言反应 100 min 时西凤酒糟的产气效果最佳,CH_4 的产率达到了最大值,能量利用也更充分。

以柳林酒糟为反应物,实验工况设定与西凤酒糟相同,实验结果如图 15 所示。由图 15(a)可知,随着反应时间的增加,产物中 H_2 的百分含量先降后升并在反应 100 min 时达到最小,CH_4 的含量则先升后降并在 100 min 时达到最大。从图 15(b)中可以看出,随着反应时间的延长,CH_4 的产率先从 4.22 mol/kg 升至 6.08 mol/kg,又降至 5.87 mol/kg;H_2 和 CO_2 的产率呈波浪式上升,与之前的规律略有不同。

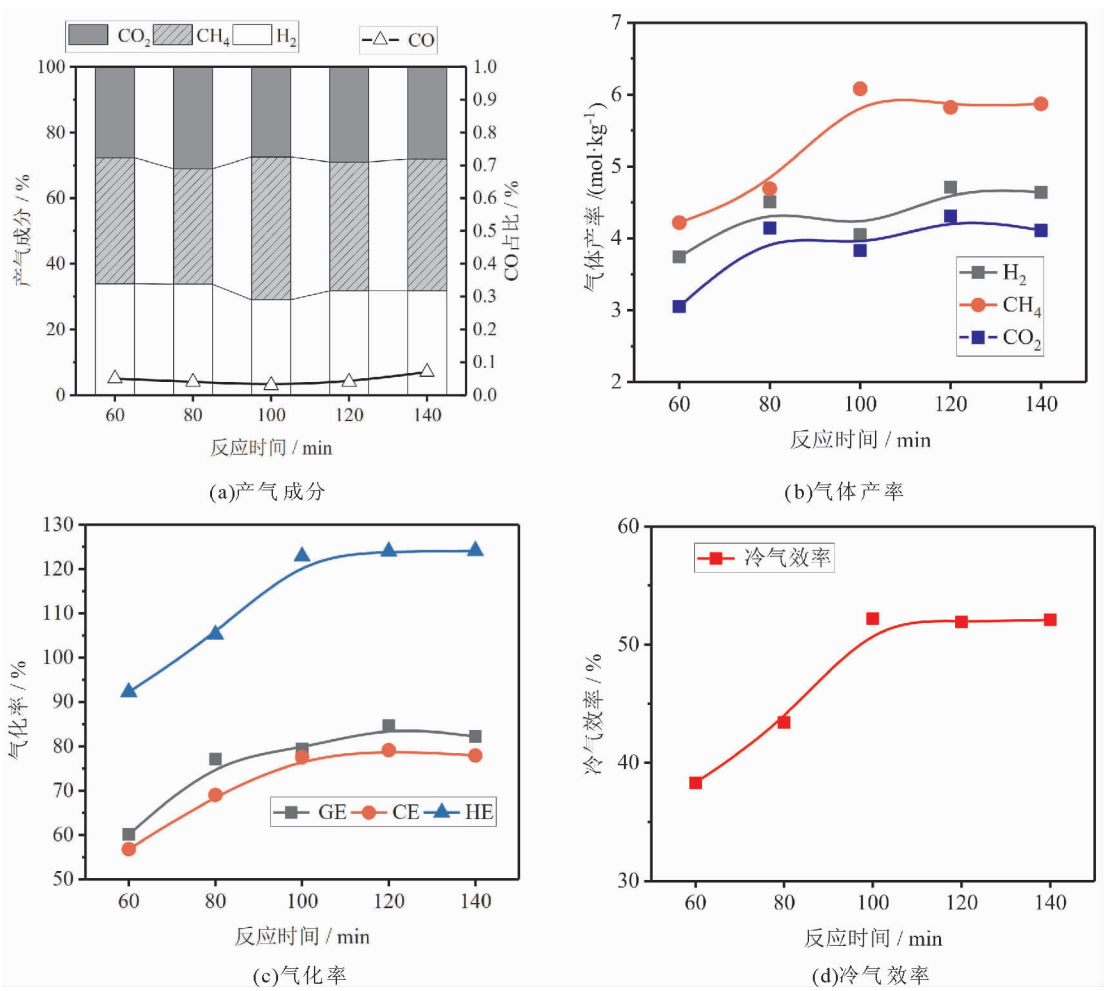


图 15　不同反应时间下柳林酒糟水热催化气化结果

Fig. 15　Results of hydrothermal catalytic gasification of Liulin distiller's grains at different reaction times

产生以上现象的原因可能在于,相较于西凤酒糟,柳林酒糟更容易气化。在反应 80 min 时,已经气化得较为完全;在 80 ~100 min 的范围内,甲烷化反应先是正向进行一段时间,导致了 CH_4 的产率和含量上升,H_2 和 CO_2 的产率、含量则下降;在 100 ~140 min 的范围内,柳林酒糟的气化程度变化不大,由于持续的高温,甲烷化反应开始逆向进行,导致了 CH_4 的产率和含量下降,H_2 和 CO_2 的产率、含量上升。从图 15(c)可以看出,80 min 时的生物质气化率和 100 min 时差距较小,说明柳林酒糟气化较快,也可侧面证明上述推测。

在 340 ℃的反应条件下,以杜康酒糟为反应物,物料有机质浓度为 3.5%,总填料量 6.0 g,催化剂用量为 2.0 g,反应时间设定为 60、80、100、

120、140 min,实验结果如图 16 所示。

由图 16(a)可知,随着反应时间的增加,产物中:H_2 的百分含量从 28.31% 升至 35.93%;CH_4 的百分含量逐渐降低,从 46.74% 降至 38.33%;CO_2 的含量维持在 26% 左右;CO 的含量在 0.10% 以下。从图 16(b)中可以看出,在 60 ~ 100 min 范围内,随着时间的延长,CH_4 的产率从 4.35 mol/kg 升至 5.96 mol/kg,H_2 的产率从 2.63 mol/kg 升至 4.11 mol/kg,CO_2 的产率从 2.32 mol/kg 升至 3.56 mol/kg。在 100 ~ 140 min 范围内,H_2 和 CO_2 的产率继续上升,CH_4 的产率则略有下降。根据图 16(d),在 100 ~ 140 min 的范围内冷气效率几乎不变,此时反应时间越长,能量利用效率越低。综合而言,反应 100 min 时杜康酒糟的产气效果最佳,CH_4 的产率达到了极值,能量利用也更充分。

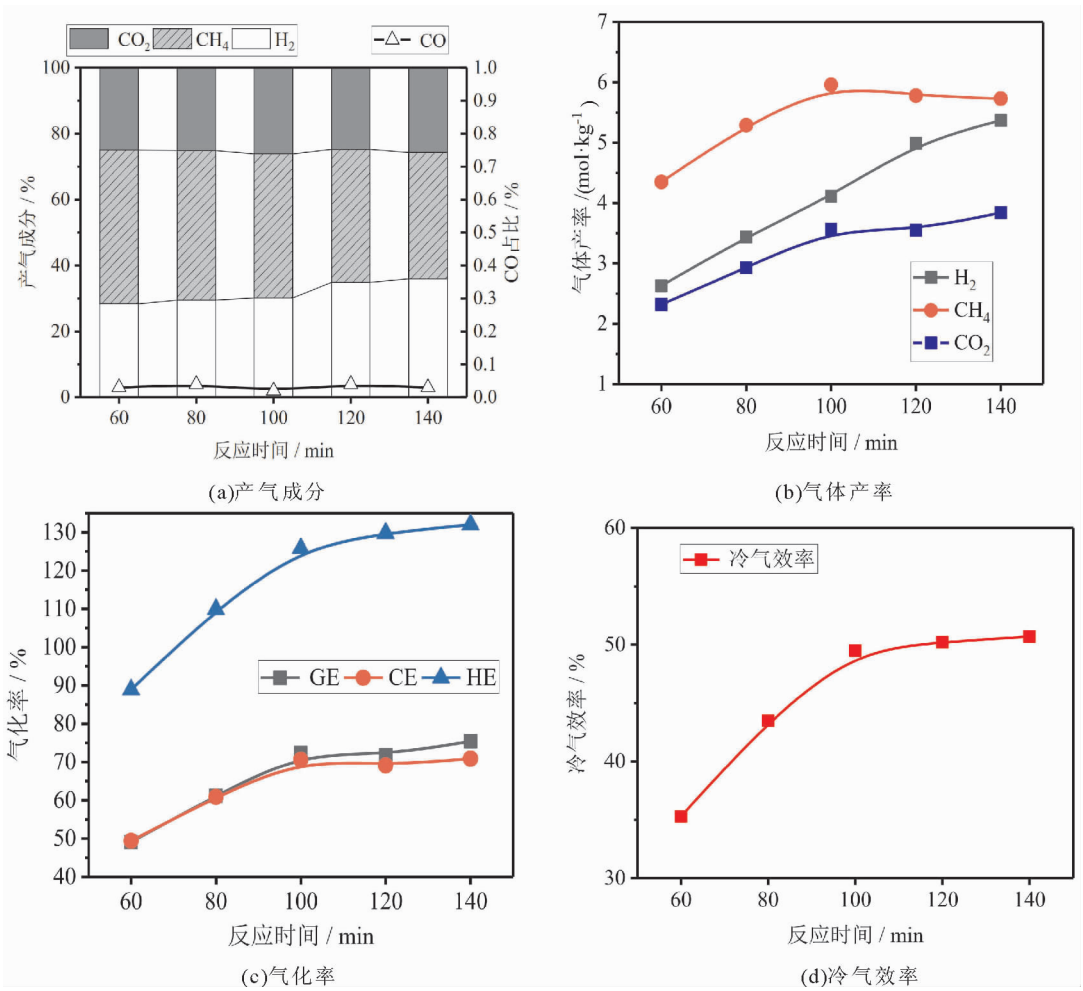


图 16 不同反应时间下杜康酒糟水热催化气化结果

Fig. 16 Results of hydrothermal catalytic gasification of Dukang distiller's grains at different reaction times

2.5 酒糟水热催化气化机理

首先对 3 种酒糟的气化能力进行对比,3 种酒糟均选取最佳工况,即物料有机浓度为 3.5%,总填料量 6.0 g,加入雷尼镍 2.0 g,反应 100 min,西凤酒糟和柳林酒糟反应温度 320 ℃、杜康酒糟的气化温度为 340 ℃,结果如图 17 所示。

从图 17(a)可知,西凤酒糟的产气中 H_2 的占比最高,CH_4 的含量相较于其他两种酒糟更少,可能与其固定碳含量较其他两种酒糟更高有关,固定碳在反应中将水中的 H 置换出来,生成了较多的 H_2。根据图 17(b),在最佳的气化反应条件下:西凤酒糟 CH_4 产率 5.86 mol/kg、H_2 产率 6.53 mol/kg、CO_2 产率 4.51 mol/kg;柳林酒糟 CH_4 产率 6.08 mol/kg、H_2 产率 4.05 mol/kg、CO_2 产率 3.83 mol/kg;杜康酒糟 CH_4 产率 5.96 mol/kg、H_2 产率 4.11 mol/kg、CO_2 产率 3.56 mol/kg。西凤酒糟的 H_2 产率高于其余两种。根据图 17(c)、(d),杜康酒糟的气化温度更高,但冷气效率与其他酒糟相差无几。根据图 17 可知,相较于西凤酒糟,其余两种更适合产甲烷,又参照表 1 的元素分

析、工业分析可知,同等物料浓度下柳林酒糟浆料所含灰分、S 元素更多,为尽量减少杂质对催化剂的影响,选用杜康酒糟为原料进行机理研究。

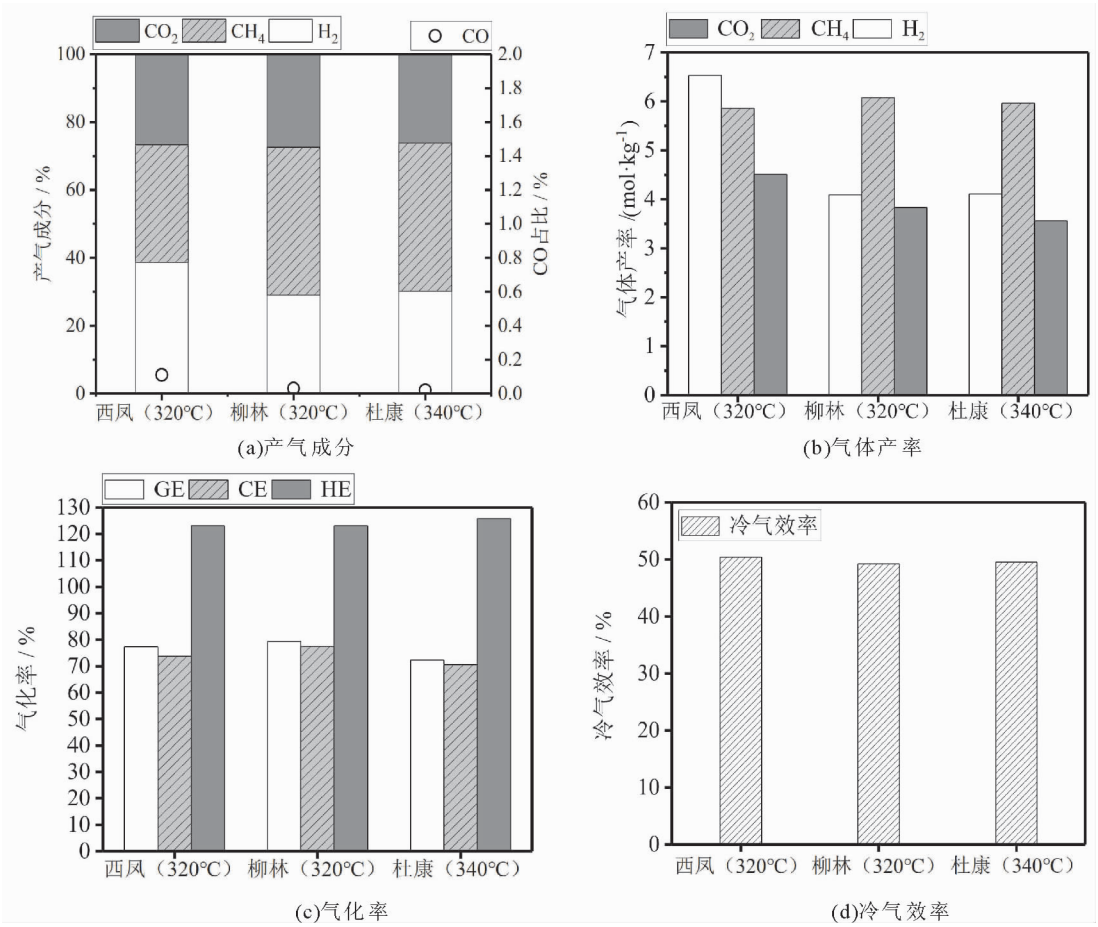


图 17　不同酒糟的最佳水热催化气化结果

Fig. 17　Results of optimal hydrothermal catalytic gasification of different distillers grains

在 340 ℃下,以杜康酒糟为原料,填入 6 g 浓度为 3.5% 的浆料,气化时间设定为 5、25、50、80、100 min,水热催化气化后的残液照片如图 18 所示。

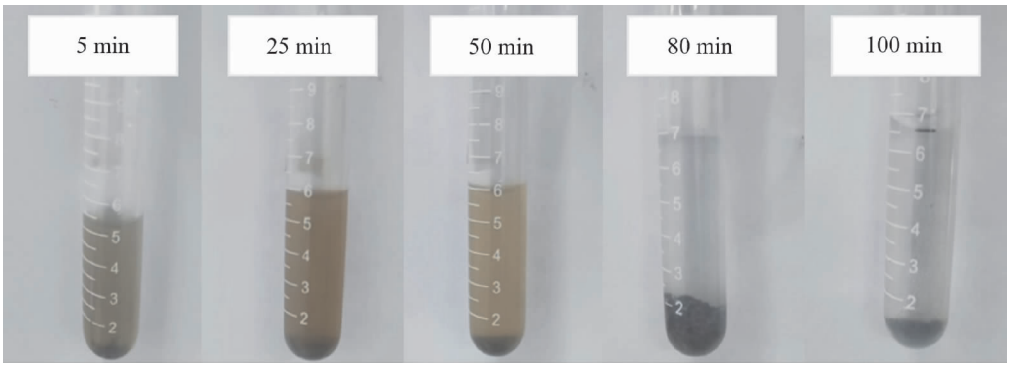


图 18　杜康酒糟在不同时间下水热催化气化后残液照片比较(温度 340 ℃)

Fig. 18　Comparison of residue after hydrothermal catalytic gasification of Dukang distilling grains at different times (340 ℃)

图 18 显示酒糟气化后残液的颜色先由浅变深,再由深变浅,最终接近无色透明状态,反应 25 min 时的残液颜色最深。酒糟为固态,制得的浆料呈悬浊液状态。在反应 5 min 时固态的酒糟碳链断开生成某些小分子的可溶性有机物,导致了残液颜色深于去离子水;在反应 25 min 时酒糟碳

链断开的更加彻底,可溶性物质更多导致了残液颜色进一步变深;在反应 50 min 及以上时,酒糟随反应时间气化的越来越彻底,使得残液颜色越来越接近无色透明状态。

图 19 展示了反应时间对杜康酒糟气化特性的影响。根据图 19(a)、(b)可知,随着反应时间从 5 min 增加至 100 min,杜康酒糟的碳氢气化率、气体产物的产率均不断增加。由图 19(a)发现当水热催化气化反应进行了 5 min 时,杜康酒糟的碳气化率为 26.8%,酒糟的氢气化率为 55.9%。由图 19(b)发现反应进行了 5 min 时,杜康酒糟的甲烷产率为 1.82 mol/kg,氢气产率为 3.48 mol/kg。

不同反应时间下杜康酒糟残液的 GC-MS 分析结果如图 20 所示。

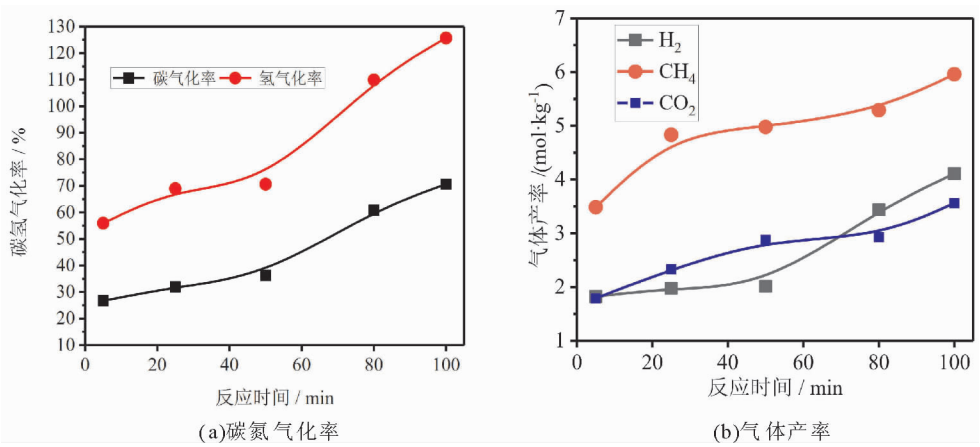


图 19 反应时间对杜康酒糟气化特性的影响

Fig. 19 Effect of reaction time on gasification characteristics of Dukang distilling grains

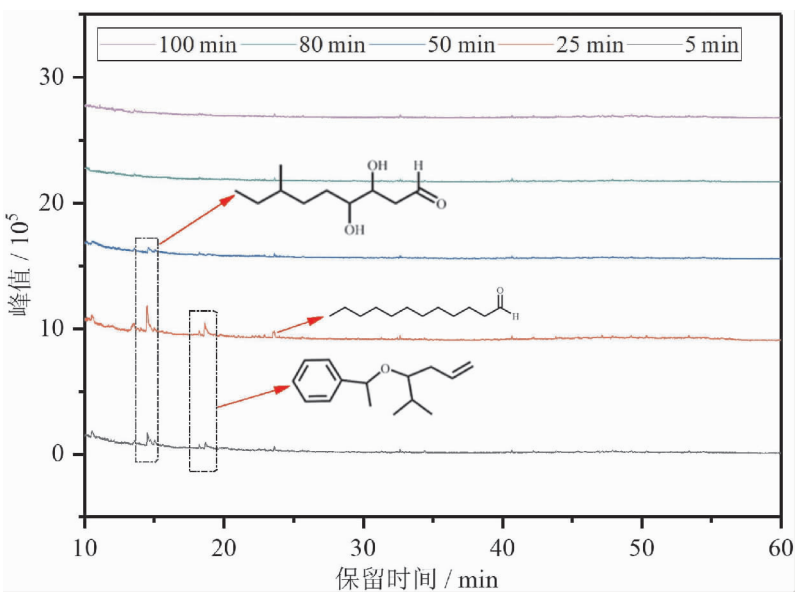


图 20 不同反应时间下杜康酒糟残液 GC-MS 分析图(340 ℃、浓度 3.5%)

Fig. 20 GC-MS analysis of Dukang distillers' grains residue under different reaction times (340 ℃, 3.5% concentration)

从图 20 可知,在反应进行 5 min 到 25 min 再到 50 min 的时间范围内,GC-MS 分析图的峰值有一个先增后减的过程,可以从侧面说明残液中某些有机物的数量在反应 5 min 到 50 min 的范围内先增后减,可能正是这些有机物导致了图 18 中残液的颜色先变深后变浅。从图 20 还可以发现,GC-MS 分析仪检测出了残液内存在一些醛类物质和含苯环的物质,说明在反应进行了 5 min 到 10 min 时,固态的酒糟在高温的作用下和水反应生成了小分子的醛类物质,醛基可能就是在水解

过程中产生的。在 10 min 以后小分子中间产物在催化剂的作用下生成 CH_4。结合图 19 发现,在反应 5 min 时碳气化率就已经很高了,在 5 ~ 50 min 时碳气化率变化较小,在 50 ~ 100 min 的范围内碳气化率又快速增长,这说明乙醇在反应前期就几乎完成了气化,在 5 ~ 50 min 的范围内主要反应是酒糟的固态部分水解生成小分子的中间产物,在 50 min 后小分子中间产物生成 CH_4,在 100 min 时中间产物几乎消耗完全。

根据以上内容,总结酒糟气化过程如图 21 所示。酒糟的气化过程主要分为两部分,一部分是酒糟内所含乙醇的气化,一部分是酒糟中固态部分的催化气化。在反应的初期,酒糟中所含有的乙醇在高温和催化剂的作用下迅速和水反应气化生成 CH_4 和 H_2(路径 I)。已有研究表明,乙醇在镍基催化剂表面首先发生脱氢反应生成乙醛($C_2H5OH \rightarrow CH3CHO + H_2$)[42];乙醛作为关键中间体,在高温水热条件下通过脱羰基反应进一步分解为 CH_4 和 CO($CH3CHO \rightarrow CH_4 + CO$)[43]。Waldner 等的研究证实,乙醇在雷尼镍催化下水热气化的甲烷产率极高(乙醇几乎完全气化,甲烷产率接近理论值)[44];Vogel 等在以乙醇为模型化合物的水热气化研究中,证实了镍基催化剂对甲烷化反应具有良好活性[45]。上述文献为"乙醇→乙醛→CH_4"的转化路径提供了直接证据。在酒精气化的同时,酒糟的固态部分发生水解,生成某些可与水混溶的小分子中间产物,同时产生 H_2(路径 II);小分子中间产物的 C-O 键和 C-H 键催化断裂生成 C^*、H^*、O^* 并吸附在催化剂表面[39],在催化剂的作用下 C 经逐步加氢生成 CH_x($x = 1 \sim 3$)表面中间体[40],最终 CH3 与 H 结合生成 CH_4(路径 III);小分子的中间产物也有可能生成 O-C*,并与前期生成的 H_2 发生反应生成 CH_4(路径 IV);在反应中生成的 CO、CO_2、H_2 还可以通过甲烷化反应生成 CH_4(路径 V)[46]。

在深入讨论酒糟整体气化机理之时,有必要从组分层面明确酒糟中主要有机质(纤维素、半纤维素、蛋白质)在水热条件下的基本转化行为。纤维素和半纤维素作为酒糟的主要多糖组分,在水热条件下首先发生水解反应,糖苷键断裂生成低聚糖和单糖(主要为葡萄糖和木糖)。随着温度升高(尤其是 280 ℃以上),单糖经脱水和开环反应生成 5-羟甲基糠醛、糠醛等含氧中间体,进而通过脱羰基和脱羧基反应生成乙酸、甲酸等有机酸及醛类化合物[47]。在 Ni 催化剂的存在下,上述含氧中间体的 C-C 键和 C-H 键进一步断裂,吸附于催化剂活性位点生成 C、H、O 等表面活性物种,最终通过 C 与 H^* 的结合完成甲烷化反应[15]。蛋白质在水热条件下则易水解为氨基酸,氨基酸进一步通过脱氨和脱羧反应生成有机酸和氨。有机酸同样可在催化剂表面发生重整反应生成 H_2 和 CO_2,而氨则以 NH_3 的形式溶解于水相中[48]。这也是杜康酒糟(N 含量 3.29%)残液中含氮化合物可能的主要来源之一。上述纤维素和蛋白质的转化路径已被广泛认可[47-48],尽管本文未进行纯组分对照实验,但它们共同构成了酒糟中固态有机质"水解 - 重整 - 甲烷化"(图 21 中路径 II ~ V)的分子基础。

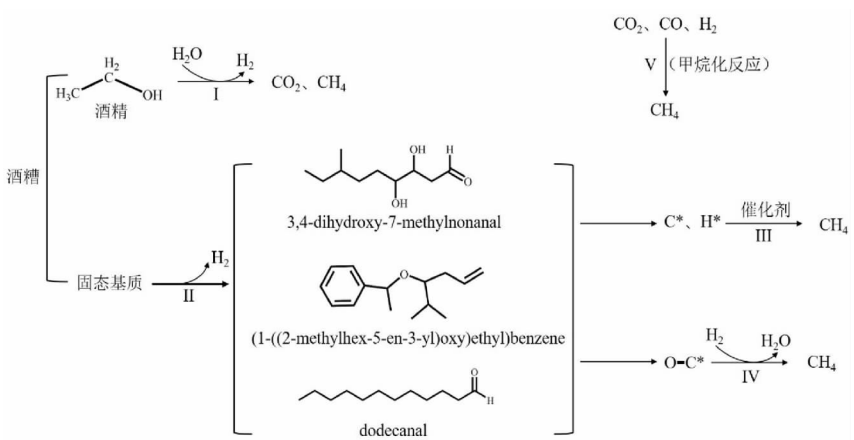


图 21　酒糟水热催化气化过程推测

Fig. 21　Speculation on the hydrothermal catalytic gasification process of distiller's grains

现有针对纤维素、木质素等纯组分的水热气化研究多认为水解 - 重整是核心反应路径[49-50],而本研究发现,酒糟中残留乙醇的快速气化是反应初期甲烷生成的主要来源,固态基质水解产生的醛类与苯系中间体是后续甲烷化的关键前驱体,该多路径协同机制更贴合工业酒糟的实际气化过程,可为复杂生物质的气化机理研究提供参考。

2.6 酒糟与典型生物质原料水热催化气化性能对比

为明确酒糟相较于其他生物质原料在水热催化气化制甲烷方面的特性差异,本文选取文献中报道的葡萄糖[32]、微藻[33]、及厨余垃圾[34]3 种典型生物质的水热气化数据,在相近工况下与本文 3 类酒糟的最优结果进行对比,如表 4 所示。

表 4 酒糟与典型生物质水热催化气化性能对比

Tab. 4 Comparison of hydrothermal catalytic gasification performance between distiller's grains and typical biomass

原料	温度/℃	催化剂	CH_4 产率/(mol/kg)
葡萄糖	650	无催化剂	2.30
微藻	430	Pd/C	6.17
厨余垃圾	600	无催化剂	4.90
西凤酒糟	320	雷尼镍	5.86
柳林酒糟	320	雷尼镍	6.08
杜康酒糟	340	雷尼镍	5.96

由表 4 可知,3 类酒糟的甲烷产率(5.86 ~ 6.08 mol/kg)均显著优于葡萄糖和厨余垃圾,与微藻处于相近水平。这一差异可从以下两方面解释:其一,酒糟中残留乙醇的快速气化(路径 I)为反应初期提供了额外的 H_2 和甲烷前驱体,这是不含乙醇的常规生物质所不具备的"自供氢"优势;其二,白酒糟在酿造过程中经历了微生物降解和蒸煮处理,部分大分子有机质已初步解聚,相较于原始生物质更易在水热条件下进一步裂解。在各自最优工况下,柳林酒糟的 CH_4 产率最高(6.08 mol/kg),杜康(5.96 mol/kg)与西凤(5.86 mol/kg)次之。柳林酒糟挥发分含量最高(23.47%),更易气化,故甲烷产率最高;西凤酒糟固定碳含量较高(6.89%),部分碳源倾向于通过碳气化反应生成 H_2 而非 CH_4,故甲烷产率略低;杜康酒糟虽挥发分最高(27.65%),但其 C/N 比仅为 14.9,氮含量高可能影响甲烷化路径,需更高温度(340 ℃)方能达到最佳产甲烷效果。

3 结论

以西凤酒糟、柳林酒糟和杜康酒糟为原料,研究了有机质浓度、催化剂用量、反应温度和反应时间对 3 种酒糟水热催化气化制甲烷效果的影响。

1)随着有机质浓度的降低 CH_4 产率先升后降,CH_4 产率降低可能是在低浓度下部分酒糟被炭化导致的;随催化剂用量的提高,CH_4 产率上升;随温度升高 CH_4 产率先升后降,是因为当高温高压水达到亚临界状态时更加适合产氢气。柳林酒糟最易气化,杜康酒糟需更高反应温度,西凤酒糟氢气产率显著高于其余两类,差异源于原料固定碳与元素组成的不同。

2)3 种酒糟的最佳气化浓度为 3.5%,当以最佳气化浓度填料且总填料量为 6.0 g 时雷尼镍催化剂最佳用量为 2.0 g,西凤酒糟和柳林酒糟的最佳气化温度为 320 ℃,杜康酒糟的最佳气化温度为 340 ℃,最佳反应时间为 100 min。

3)基于中间产物分析验证了四路径协同气化机制,总结酒糟水热催化气化机理如下:在反应的初期,酒糟中所含有的乙醇在高温和催化剂的作用下迅速和水反应气化生成 CH_4 和 H_2;在酒精气化的同时,酒糟的固态部分发生水解,生成某些小分子中间产物,酒糟还发生脱氢反应产生 H_2;小分子中间产物在催化剂的作用生成 CH_4;在反应中生成的 CO、CO_2 以及 H_2 还可以通过甲烷化反应生成 CH_4。

参考文献

[1] 夏潇远. 2024 年全球天然气市场回顾及 2025 年展望[J]. 国际石油经济, 2025, 33(2): 68-75.
Xia X Y. Review of global natural gas market in 2024 and outlook for 2025[J]. International Petroleum Economics, 2025, 33(2): 68-75.

[2] 邸佳颖, 李干琼, 张永恩, 等. 中国农业废弃物资源化利用现状与标准化技术研究及展望[J]. 农业展望, 2022, 18(12): 73-78.
Di J Y, Li G Q, Zhang Y E, et al. Research and prospect on status and standardization technology of agricultural waste recycling in China[J]. Agricultural Outlook, 2022, 18(12): 73-78.

[3] 高英, 石韬, 汪君, 等. 生物质水热技术研究现状及发展[J]. 可再生能源, 2011, 29(4): 77-83.
Gao Y, Shi T, Wang J, et al. Research status and de-

velopment of hydrothermal technology for biomass[J]. Renewable Energy Resources, 2011, 29(4): 77-83.

[4] Peterson A A, Vogel F, Lachance R P, et al. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub-and supercritical water technologies [J]. Energy & Environmental Science, 2008, 1(1): 32.

[5] 孔博, 蔡林洋, 徐健, 等. 浓香型白酒糟基本成分检测与酶水解[J]. 酿酒, 2020, 47(1): 79-83.
Kong B, Cai L Y, Xu J, et al. Components and Enzymatic Hydrolysis of the Distillers' Grain From Strong-Flavour Chinese Spirits[J]. Liquor Making, 2020, 47(1): 79-83.

[6] Furusawa T, Sato T, Sugito H, et al. Hydrogen production from the gasification of lignin with nickel catalysts in supercritical water[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(6): 699-704.

[7] Cao C Q, Guo L J, Chen Y N, et al. Hydrogen production from supercritical water gasification of alkaline wheat straw pulping black liquor in continuous flow system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(21): 13528-13535.

[8] Elliott D C, Hart T R, Neuenschwander G G, et al. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 9. Process development for catalytic gasification of algae feedstocks[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(33): 10768-10777.

[9] 夏凤高, 田森林, 谷俊杰, 等. 褐煤超临界水气化制甲烷的催化剂比较研究[J]. 煤炭转化, 2013, 36(4): 24-28.
Xia F G, Tian S L, Gu J J, et al. Study on catalysts for methane production from lignite gasification in supercritical water[J]. Coal Conversion, 2013, 36(4): 24-28.

[10] Kou J J, Yi L, Li G L, et al. Structural effect of ZrO_2 on supported Ni-based catalysts for supercritical water gasification of oil-containing wastewater[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(24): 12874-12885.

[11] Lin S Y, Suzuki Y, Hatano H, et al. Hydrogen production from hydrocarbon by integration of water-carbon reaction and carbon dioxide removal (HyPr-RING method)[J]. Energy & Fuels, 2001, 15(2): 339-343.

[12] Calzavara Y, Joussot-Dubien C, Boissonnet G, et al. Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production[J]. Energy Conversion and Management, 2005, 46(4): 615-631.

[13] Lu Y J, Li S, Guo L J. Hydrogen production by supercritical water gasification of glucose with Ni/CeO_2/Al_2O_3: Effect of Ce loading[J]. Fuel, 2013, 103: 193-199.

[14] Zhu B, Li S, Wang W J, et al. Supercritical water synthesized Ni/ZrO_2 catalyst for hydrogen production from supercritical water gasification of glycerol[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(59): 30917-30926.

[15] 王鹏程, 赵雪, 于洁. 水热环境下甲烷生成路径及催化剂稳定性综述[J]. 燃料化学学报(中英文), 2023, 51(8): 1035-1046.
Wang P C, Zhao X, Yu J. The reaction pathway of methane and catalyst stability under supercritical water [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2023, 51(8): 1035-1046.

[16] Elliott D C, Sealock L J, Baker E G. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 2. Development of catalysts for gasification[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, 32(8): 1542-1548.

[17] Elliott D C, Hart T R, Neuenschwander G G. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 8. Improved catalysts for hydrothermal gasification [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(11): 3776-3781.

[18] Osada M, Sato O, Watanabe M, et al. Water density effect on lignin gasification over supported noble metal catalysts in supercritical water[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(3): 930-935.

[19] Rahman M M, Choi J, Lee S M. Distillers dried grain can be used as a feed ingredient for the growth of freshwater snail (*emisulcospira coreana*) and abalone (*aliotis discus hannai*)[J]. Aquaculture Research, 2016, 47(10): 3239-3245.

[20] Zhang S Z, Penner G B, Yang W Z, et al. Effects of partially replacing barley silage or barley grain with dried distillers grains with solubles on rumen fermentation and milk production of lactating dairy cows[J]. Journal of Dairy Science, 2010, 93(7): 3231-3242.

[21] 张小娟, 胡建水, 智翠梅, 等. 超(亚)临界水处理白酒糟制备活性炭[J]. 化工时刊, 2019, 33(6): 1-6.
Zhang X J, Hu J S, Zhi C M, et al. Preparation of Activated Carbon from Distiller's Grains by Sub-and Supercritical Water[J]. Chemical Industry Times, 2019, 33(6): 1-6.

[22] 陈思瑶. 酒糟活性炭制备工艺的研究[D]. 包头:内

蒙古科技大学, 2020.

[23] 许华杰, 陈芹卉, 吴永琴, 等. 酒糟炭基肥对红缨子高粱生长、产量及土壤养分的影响研究[J]. 中国酿造, 2021, 40(12): 199-203.
Xu H J, Chen Q H, Wu Y Q, et al. Effects of distiller's grain biochar-based fertilizer on Hongyingzi sorghum growth, yield and soil nutrient[J]. China Brewing, 2021, 40(12): 199-203.

[24] Noureddini H, Bandlamudi S R P, Guthrie E A. A novel method for the production of biodiesel from the whole stillage-extracted corn oil[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2009, 86(1): 83-91.

[25] Pradhan R C, Naik S N, Rout P K, et al. Supercritical carbon dioxide extraction of wheat distiller's dried grain with solubles[J]. International Journal of Food Sciences and Nutrition, 2010, 61(8): 829-836.

[26] Wang X J, Ullah N, Sun X C, et al. Development and characterization of bacterial cellulose reinforced biocomposite films based on protein from buckwheat distiller's dried grains[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2017, 96: 353-360.

[27] 唐哲仁, 高勇, 师雄, 等. 白酒酒糟资源化利用技术研究进展[J]. 中国酿造, 2024, 43(8): 13-19.
Tang Z R, Gao Y, Shi X, et al. Research progress on resource utilization techniques of Chinese Baijiu distiller's grains[J]. China Brewing, 2024, 43(8): 13-19.

[28] Ao T J, Ran Y, Chen Y C, et al. Effect of viscosity on process stability and microbial community composition during anaerobic mesophilic digestion of Maotai-flavored distiller's grains[J]. Bioresource Technology, 2020, 297: 122460.

[29] Kalak T. Sustainable utilization of brewer's spent grains for energy production: Technologies, challenges, and development prospects[J]. Energies, 2026, 19(8): 1828.

[30] 付娜娜, 王亚美, 王方正, 等. 白酒酒糟资源化利用现状分析[J]. 中国酿造, 2025, 44(8): 9-14.
Fu N N, Wang Y M, Wang F Z, et al. Analysis of the current situation of resource utilization of Baijiu distiller's grains[J]. China Brewing, 2025, 44(8): 9-14.

[31] 任柳怡, 付雅彤, 金成国. 白酒糟基生物炭制备及其应用研究进展[J]. 化工矿物与加工, 2025, 54(11): 37-47.
Ren L Y, Fu Y T, Jin C G. Research progress on preparation and application of distiller's grains-based biochar[J]. Industrial Minerals & Processing, 2025, 54(11): 37-47.

[32] Guo L J, Lu Y J, Zhang X M, et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study[J]. Catalysis Today, 2007, 129(3/4): 275-286.

[33] Jiao J L, Wang F, Duan P G, et al. Catalytic hydrothermal gasification of microalgae for producing hydrogen and methane-rich gas[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2017, 39(9): 851-860.

[34] Peng Z Y, Dong R Q, Tian J H, et al. A generalizable and robust kinetic model for predicting sustainable hydrogen production by supercritical water gasification of food waste[J]. Applied Thermal Engineering, 2026, 302: 131934.

[35] 徐健, 赵雨, 胡芳, 等. 白酒糟中纤维素酶解工艺优化研究[J]. 现代化工, 2024, 44(9): 155-159, 166.
Xu J, Zhao Y, Hu F, et al. Optimization of enzymatic hydrolysis process for cellulose in distiller's grain waste[J]. Modern Chemical Industry, 2024, 44(9): 155-159, 166.

[36] Shah S V, Lamba B Y, Tiwari A K. Advancements in hydrothermal processing of microalgae for environment-friendly products: A review[EB/OL]. (2023-01-02)[2025-10-08]. https://doi.org/10.1007/s12088-026-01571-7.

[37] Waldner M H, Vogel F. Renewable production of methane from woody biomass by catalytic hydrothermal gasification[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(13): 4543-4551.

[38] Wang C P, Wang Z, Mao S J, et al. Coordination environment of active sites and their effect on catalytic performance of heterogeneous catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2022, 43(4): 928-955.

[39] Kiani D, Wachs I E. Practical considerations for understanding surface reaction mechanisms involved in heterogeneous catalysis[J]. ACS Catalysis, 2024, 14(22): 16770-16784.

[40] Biloen P, Soong Y. A transient-kinetic study of Ni catalyzed methanation: Final report[R]. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 1986.

[41] Soong Y. Methanation-a study with isotopic transient methods[D]. Pittsburgh: University of Pittsburgh, 1986.

[42] Giannakakis G, Kress P N, Duanmu K, et al. Mechanistic and electronic insights into a working NiAu single-atom alloy ethanol dehydrogenation catalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143

(51): 21567-21579.

[43] Therdthianwong S, Srisiriwat N, Therdthianwong A, et al. Reforming of bioethanol over Ni/Al_2O_3 and $Ni/CeZrO_2/Al_2O_3$ catalysts in supercritical water for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(4): 2877-2886.

[44] Waldner M H, De Boni E, Vogel F. A new catalyst test rig for the hydrothermal conversion of biomass to methane[R]. Switzerland: 2004.

[45] Vogel F, Waldner M H, Boni E D, et al. Efficient production of synthetic natural gas from biomass by hydrothermal gasification[C] // Proceedings Joint 20th AIRAPT-43rd EHPRG Conference on Science and Technology of High Pressure. Karlsruhe: Forschungszentrum Karlsruhe, 2005.

[46] 袁涌天, 尹燕华, 周旭, 等. CO、CO_2 及其共存体系的甲烷化反应[J]. 化工进展, 2014, 33(S1): 173-180.
Yuan Y T, Yin Y H, Zhou X, et al. Methanation of thoree different reaction systems of carbon oxides[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(S1): 173-180.

[47] Toor S S, Rosendahl L, Rudolf A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies[J]. Energy, 2011, 36(5): 2328-2342.

[48] Kruse A, Maniam P, Spieler F. Influence of proteins on the hydrothermal gasification and liquefaction of biomass. 2. Model compounds[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(1): 87-96.

[49] Yu S J, Dong X Y, Zhao P, et al. Decoupled temperature and pressure hydrothermal synthesis of carbon sub-micron spheres from cellulose[J]. Nature Communications, 2022, 13(1): 3616.

[50] 程琴, 午紫阳, 马艳, 等. 木质纤维水热液化研究进展[J]. 生物质化学工程, 2023, 57(1): 84-98.
Cheng Q, Wu Z Y, Ma Y, et al. Research progress on hydrothermal liquefaction of lignocellulosic fiber[J]. Biomass Chemical Engineering, 2023, 57(1): 84-98.

(编　辑　张　欢)