

## 桂圆壳水热焦结构和热力学特性分析

董向元<sup>1</sup>, 郭淑青<sup>1</sup>, 王红艳<sup>1</sup>, 朱彩霞<sup>2</sup>, 王折折<sup>2</sup>, 高新杰<sup>2</sup>

(1. 南京工程学院能源与动力工程学院, 南京 211167; 2. 中原工学院能源与环境学院, 郑州 450007)

**摘 要:** 以桂圆壳为原料,通过水热碳化实验结合元素、傅里叶红外光谱分析和热力学特性参数计算,深入研究其水热焦结构演变和热力学特性。结果表明:在反应强度参数 $\lg R_0$ 为4.72~7.98时,水热焦产率和氧元素质量分数逐渐减少,而液体产物产率和碳元素质量分数逐渐增加,生成焓 $EF$ 、高位热值 $HHV$ 、低位热值 $LHV$ 和化学焓 $CE$ 有所增加,当 $\lg R_0$ 为5.92~7.10时,各参数变化较为明显, $\lg R_0$ 为7.10时,水热焦和液体产物产率分别为42.30%和43.57%,碳和氧元素质量分数分别为68.44%和17.80%,O/C原子比0.2, $EF$ 和 $CE$ 分别为-1.58 MJ/kg和31.00 MJ/kg, $HHV$ 为30.02 MJ/kg,如以碳化为主,反应强度参数 $\lg R_0$ 可控制在约7.10。

**关键词:** 生物质; 热化学处理; 水热焦; 热力学分析; 结构分析

**中图分类号:** TK6

**文献标识码:** A

## 0 引 言

水热碳化是利用至少处于饱和压力的热水,在密闭反应釜内将生物质快速转化为富碳水热焦的处理技术<sup>[1]</sup>,其工艺简单、反应条件温和、产物应用领域较广<sup>[2]</sup>。水热焦的用途与其特性密切相关,同时也是掌握水热碳化转化机理的关键,因此水热焦特性和结构演变规律的研究至关重要。水热焦特性主要取决于生物质原料和反应条件<sup>[3]</sup>。就反应条件而言,目前国内外大部分研究集中于探索不同反应温度或不同停留时间对水热碳化过程的影响以及水热焦结构特性和能量特性等的变化规律<sup>[4]</sup>,但众多研究选择的反应温度和停留时间各有差异,所得研究结果之间难以相互比较。鉴于反应温度和停留时间共同作用于水热碳化过程,Overend等<sup>[5]</sup>提出反应强度参数的概念,该参数被证实用于水热碳化反应操作条件的控制与调节以及实验结果的分析比较是有效且实用的。然而,水热焦特性与强度参数的关联关系还缺乏系统的实验数据支撑。

关于生物质原料,已有研究多关注农业废物(如玉米秸秆等)<sup>[5]</sup>的水热碳化过程,而对于果皮类

废物的研究相对较少。桂圆壳是中国常见的果皮类废物,其资源化利用的研究对于果皮类废物的处理利用具有重要参考意义。桂圆壳在不同反应强度参数下的水热碳化过程及水热焦特性和热力学特性的研究报道较少。基于此本研究选取桂圆壳为原料,结合元素分析,傅里叶红外光谱(FTIR)的表征结果,系统研究水热焦的元素组成和化学结构随反应强度的演变规律,并计算水热焦的生成焓( $EF$ )、高位热值( $HHV$ )、低位热值( $LHV$ )和化学焓( $CE$ ),深入分析水热焦热力学特性参数的变化规律。

## 1 实 验

### 1.1 实验材料和方法

桂圆壳购买于郑州市超级市场,产地为福建。用水冲洗去除表面灰尘,自然风干,密封备用。

研究中涉及的水热碳化实验均在小型密闭自动升温反应釜中进行,反应釜材质为316不锈钢,有效容积2 L,最高承受温度和压力分别为350℃和22 MPa。具体实验步骤为:将20 g桂圆壳与200 mL水充分混合,置于釜中,密闭釜体,以3℃/min的升

收稿日期: 2018-07-13

基金项目: 国家自然科学基金(51206194); 河南省自然科学基金(182300410108); 南京工程学院引进人才科研启动基金(YKJ201811; YKJ201812)

通信作者: 郭淑青(1975—), 女, 博士、教授, 主要从事生物质水热资源化利用方面的研究。shuqing.guo@163.com

温速率加热至设定温度后,开启磁力搅拌装置,确保物料均匀受热,至设定反应时间后停止搅拌,通入冷却水将釜体冷却至室温取料,过滤分离固、液产物,固体样品经 105 ℃烘干至恒质量,并破碎至粒径小于 100 目密封备用。

为系统研究桂圆壳经水热碳化处理后,结构特性演变规律和热力学参数的变化,本研究反应温度为 210~280 ℃,时间分别为 30、240、480 min,具体实验工况如表 1。

表1 实验工况			
Table 1 Experimental conditions			
样品	温度/℃	时间/min	lgR <sub>0</sub>
GY 1	210	30	4.72
GY 2	230	30	5.30
GY 3	250	30	5.89
GY 4	270	30	6.48
GY 5	210	240	5.62
GY 6	230	240	6.21
GY 7	250	240	6.80
GY 8	270	240	7.39
GY 9	210	480	5.92
GY 10	230	480	6.51
GY 11	250	480	7.10
GY 12	270	480	7.69
GY 13	280	480	7.98

## 1.2 分析方法

原料和固体样品的化学元素(CHNS)采用有机元素分析仪(Vario Micro, Elementa, 德国)表征,O 元素含量由差减法得到;样品中灰分采用 GB/T 28731—2012 标准,在马弗炉中灼烧测试;样品的化学组分半纤维素、纤维素和木质素采用美国国家能源部可再生能源实验室提出的实验室分析方法进行定量分析。以干燥基为基准,桂圆壳原料中 C、H、O、N 和灰分质量分数别为 46.18%、5.95%、40.73%、1.63%、5.51%。固体水热焦和液体产物产率分别通过其相应质量与原料干基质量之比算得,气体产物产率依据质量平衡进行计算。

本研究采用反应强度  $R_0$  作为综合衡量反应温

度和停留时间共同影响的操作参数, $R_0$ 被广泛应用于水热反应过程<sup>[5]</sup>,其定义为:

$$R_0 = \int_0^t \exp\left(\frac{T-100}{14.75}\right) dt \quad (1)$$

式中,  $t$ ——时间, min;  $T$ ——温度, ℃。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物分布特性

图 1 给出了桂圆壳水热焦和液体产物产率随反应强度  $\lg R_0$  的变化规律。随  $\lg R_0$  的增加,水热焦产率逐渐减少,而液体产物产率逐渐增加,在整个实验范围内,气体产物产率最低为 12.00%,最高为 16.94%,变化幅度较小且不规则。从图 1 中可明显看出,水热焦和液体产物产率变化均分为 3 个阶段。

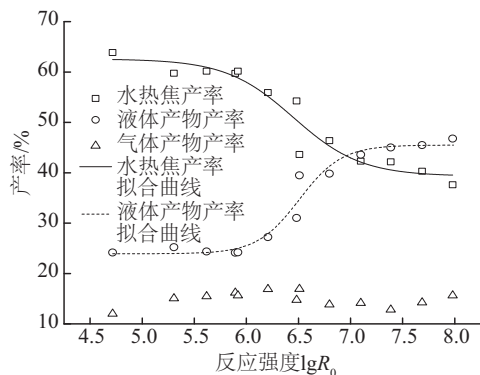


图1 不同反应强度下桂圆壳水热碳化产物产率  
Fig. 1 Yield for products of longan shell hydrothermal carbonization at various severities

第 1 阶段:当反应强度参数  $\lg R_0$  为 4.72~5.92 区间时,固、液产物产率变化较为平缓,水热焦产率从 63.85%降至 60.15%,变化幅度为-3.7%;而液体产物产率平均约为 24.66%,上下变化幅度为 0.55%,这主要是由于当  $\lg R_0$  为 4.72 时,同原料相比,桂圆壳中较易降解的半纤维素组分已基本反应完全(如图 2),纤维素中非晶体结构组分部分发生降解,而  $\lg R_0$  增至 5.92 时,并未引起其他难降解的组分发生反应,半纤维素具有支链结构,对反应强度要求较低,而纤维素和木质素结构较稳定,对反应强度要求较高,即  $\lg R_0$  低于 5.92 时,固体产物主要由未反应完全的纤维素和木质素及少量碳化产物组成。

第2阶段: $\lg R_0$ 为5.92~7.10的区间,水热焦产率明显下降,最低降至42.30%,减幅为17.85%,而液体产物产率急剧增加,最高升至43.57%,增幅为19.37%。从图2可见,在此强度区间主要是桂圆壳中难以降解的纤维素组分发生反应,至 $\lg R_0$ 为7.10时,水热焦中纤维素含量降至6.0%,而木质素含量增至70.8%,说明在此强度区间,桂圆壳中纤维素组分发生分解,部分以可溶性化合物形式进入液相产物,同时液相产物中的组分和中间产物发生聚合反应,生成的产物具有类木质素性质<sup>[1]</sup>,但类木质素的生成速率远低于纤维素的降解速率,因此水热焦和液体产物产率呈相反的变化趋势。可见此区间,纤维素晶体结构被破坏,发生分解与缩聚反应,固体产物主要由少量未反应完全的纤维素和木质素以及形成的具有类木质素性质的碳化产物组成。

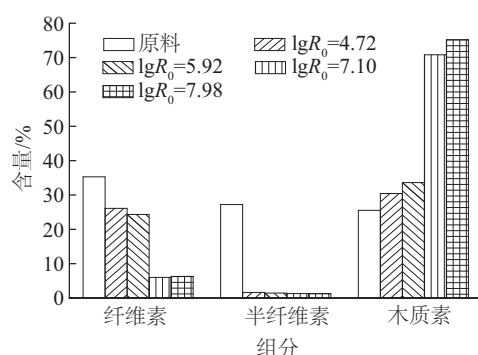


图2 不同反应强度下水热焦化学组分

Fig. 2 Chemical composition for hydrochar of longan shell at various severities

第3阶段:当 $\lg R_0$ 为7.10~7.98区间时,水热焦和液体产物产率变化又趋于平稳,在实验范围内,水热焦产率缓慢降至37.60%,而液体产物产率增至46.78%。从图2可看出,在此区间,纤维素和半纤维素组分含量较低,且未发生明显变化,而木质素含量有所增加。这说明 $\lg R_0$ 超过7.10后,桂圆壳组分以及水热碳化中间产物主要发生芳香化反应,使得水热焦中木质素含量增加,但并未改变水热焦和液体产物产率的变化趋势,反应并不强烈。同第2阶段相比,固体产物成分未发生明显改变,但碳化特性有所增强。

综合水热焦和液体产物产率及水热焦化学组分的变化规律(图1、图2)可看出,当反应强度参数

超过7.10后,液体产物产率高于水热焦产率,且只发生部分芳香化反应,如以碳化为主,从节能的角度考虑,反应强度参数 $\lg R_0$ 可控制在约7.10。

## 2.2 水热焦结构特性

图3给出了不同反应强度参数下桂圆壳水热焦的C、O质量分数变化,在整个实验区间内,H质量分数最高为5.11%,最低为4.44%,略呈下降趋势,总体变化幅度较小,因此未在图中给出。随反应强度增加,C质量分数明显增加,而O质量分数减少。

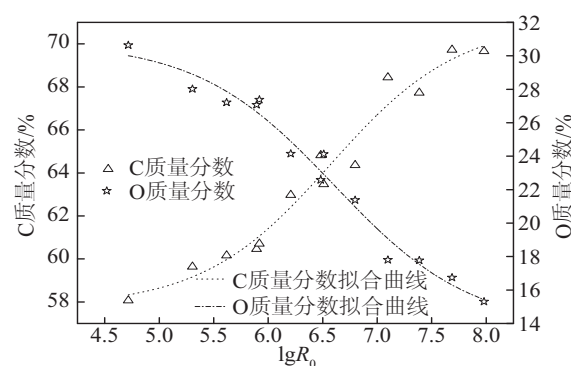


图3 不同反应强度下水热焦中C、O质量分数

Fig. 3 Carbon and oxygen content for hydrochar of longan shell at various severities

同桂圆壳水热焦和液体产物产率变化规律相似,C、O质量分数变化规律也可大致分为以下3个阶段:

第1阶段:当 $\lg R_0$ 为4.72~5.92时,C质量分数从58.07%缓慢增至60.71%,变化幅度仅为2.64%,O质量分数从30.64%降至27.38%,下降了3.26%,这说明 $\lg R_0$ 为4.72时,桂圆壳中组分即发生了脱水 and 脱羧反应,因此同原料相比,C质量分数明显增加,而O质量分数减少,当 $\lg R_0$ 高于4.72以后,桂圆壳组分未再发生强烈的化学反应,少量纤维素组分的分解和脱氧导致水热焦中C、O质量分数发生了变化,这与产物产率分布相一致。

第2阶段: $\lg R_0$ 为5.92~7.10区间,C质量分数明显增加,最高达68.44%,增加了7.74%,而O质量分数急剧减少至17.80%,减少了9.57%,可见在此区间,纤维素在降解过程中主要发生了以脱氧为主的化学反应,同时伴随中间产物的缩合、聚合反应,从而导致O和C元素发生明显相反的变化趋势,即

C 质量分数的增加主要由纤维素晶体结构破坏而发生的脱氧反应导致。

第 3 阶段:  $\lg R_0$  为 7.10~7.98 区间时, C 质量分数增加了 1.22%, 而 O 质量分数减少了 2.5%, 两者变化幅度都不大。结合图 2 中水热焦化学组分的变化可看出, 此区间水热焦的芳香化反应以重整和进一步缩聚为主, 并未造成元素组成的明显变化。

为进一步分析水热焦的结构特性, 图 4 给出了水热焦的 O/C 原子比。  $\lg R_0$  为 4.72 时, O/C 原子比为 0.4, 而  $\lg R_0$  为 7.10 时, O/C 原子比降低至 0.20, 接近于煤的 O/C 原子比, 随反应强度的增加, O/C 最低为 0.16。可见, 随反应强度的增加, 桂圆壳组分由脱水逐渐演变至脱氧反应, 随后发生深度碳化反应, 再次说明桂圆壳以水热碳化处理为目的, 操作参数  $\lg R_0$  应选择在约 7.10。

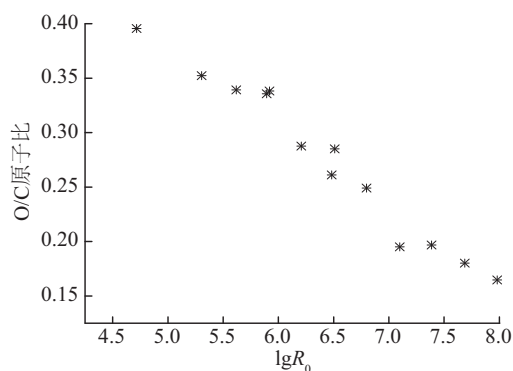


图4 不同反应强度下水热焦 O/C 原子比

Fig. 4 O/C atomic ratio for hydrochar of longan shell at various severities

为了深入研究桂圆壳水热焦化学结构中特征官能团的变化, 对水热焦进行傅里叶红外光谱分析, 如图 5 所示。桂圆壳在水热过程中, 发生了脱水、脱氧、聚合及芳香化反应, 相应化学键发生断裂, 并有新的化学键形成。原料 FTIR 吸收峰主要为:  $3355\text{ cm}^{-1}$  处的醇、酚分子间氢键 O—H 的伸缩振动,  $2920\text{ cm}^{-1}$  和  $2853\text{ cm}^{-1}$  处烷烃 C—H 伸缩振动,  $1730\text{ cm}^{-1}$  处的醛类 C=O 伸缩振动,  $1615\text{ cm}^{-1}$  和  $1440\text{ cm}^{-1}$  处芳环 C=C 骨架振动,  $1230\text{ cm}^{-1}$  处酚类 C—O 的伸缩振动,  $1020\text{ cm}^{-1}$  处醇、醚等的 C—O—C 不对称伸缩振动,  $770\text{ cm}^{-1}$  处芳环上 C—

H 面外弯曲振动。随反应强度的增加,  $3355\text{ cm}^{-1}$  处 O—H 伸缩振动的红外吸收峰强度明显减弱, 这与 C、O 分析结果相一致, 证实了脱水反应的发生; 而  $1730\text{ cm}^{-1}$  处 C=O 吸收峰向右偏移, 在  $1700\text{ cm}^{-1}$  处出现强的红外吸收峰, 说明桂圆壳在水热过程中有醛类化合物发生分解, 同时有羧酸、酰胺等化合物生成; 同原料相比,  $1600\text{ cm}^{-1}$  和  $1500\text{ cm}^{-1}$  处代表芳环骨架 C=C 振动的红外吸收峰明显增强, 且  $770\text{ cm}^{-1}$  处芳环上 C—H 振动也有增强趋势, 证实了随反应强度的增加, 桂圆壳发生了缩聚和芳香化反应; 从 FTIR 谱图上, 值得引起注意的是  $1020\text{ cm}^{-1}$  处 C—O—C 的红外吸收峰强度变化, 随反应强度的增加, 此处红外吸收峰强度逐渐减弱直至消失, 这说明桂圆壳在水热过程中发生糖苷键断裂以及吡喃环醚 C—O 键断裂, 分子进行重整、缩聚和芳香化反应, 这与水热焦元素和化学组分分析结果相吻合。

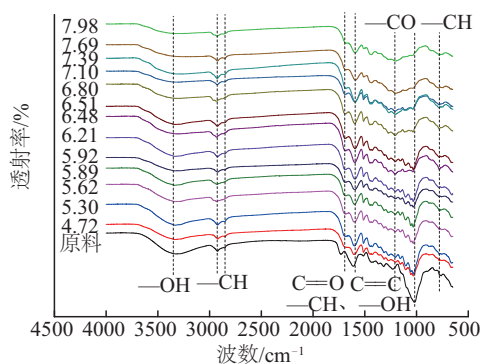
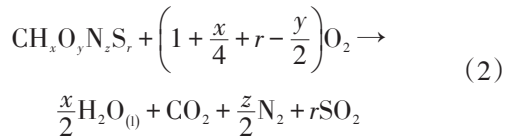


图5 不同反应强度下水热焦 FTIR 谱图

Fig. 5 FTIR spectra for hydrochar of longan shell at various severities

## 2.3 水热焦热力学特性

从桂圆壳水热焦的元素分析和 O/C 原子比可看出, 随反应强度的增加, 水热焦具有直接作为燃料的特性。生成焓 (EF)、化学焓 (CE)、低位热值 (LHV)、高位热值 (HHV) 是热力学特性的重要参数, 结合水热焦的元素分析, 深入分析其热力学参数的变化规律, 对于全面掌握水热焦燃料特性具有重要意义。由于水热焦中灰分含量较低, 其燃烧方程可由式 (2) 表示<sup>[7]</sup>:



式中,  $x$ 、 $y$ 、 $z$ 、 $r$ ——H/C、O/C、N/C、S/C 原子比。

生成焓定义为:

$$EF_{\text{HC}}(\text{CH}_x\text{O}_y\text{N}_z\text{S}_r) = EF_{\text{C}} + x \cdot EF_{\text{H}} + y \cdot EF_{\text{O}} + z \cdot EF_{\text{N}} + r \cdot EF_{\text{S}} \quad (3)$$

式中,  $EF_{\text{C}}$ 、 $EF_{\text{H}}$ 、 $EF_{\text{O}}$ 、 $EF_{\text{N}}$ 、 $EF_{\text{S}}$ ——水热焦元素组成的生成焓, 分别为 28.89、-25.74、-177.51、87.96 和 38.76 kJ/mol<sup>[7]</sup>。

高位热值 (MJ/kg) 为:

$$\text{HHV} = 0.3517[\text{C}] + 1.16249[\text{H}] + 0.10467[\text{S}] - 0.11095[\text{O}] + 0.0628[\text{N}] \quad (4)$$

式中,  $[\text{C}]$ 、 $[\text{H}]$ 、 $[\text{O}]$ 、 $[\text{N}]$ 、 $[\text{S}]$ ——C、H、O、N、S 无灰基质量分数。

低位热值 (MJ/kg) 为:

$$\text{LHV} = \text{HHV} - \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{2M_{\text{H}}} \cdot \frac{H_{\text{m}}}{100} \cdot EV_{\text{vap}} \quad (5)$$

式中,  $M_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 $M_{\text{H}}$ —— $\text{H}_2\text{O}$  和 H 的分子质量;  $EV_{\text{vap}}$ ——标准工况下水的蒸发焓。

水热焦中 S 含量基本未检测到, 因此化学焓可由式(6)计算:

$$CE = \beta \cdot \text{LHV} \quad (6)$$

式中,  $\beta$ ——可由式(7)和式(8)估算<sup>[8]</sup>。

$$\beta_{\text{biomass}} = \left[ 1.0412 + 0.2160 \frac{[\text{H}]}{[\text{C}]} - 0.2499 \frac{[\text{O}]}{[\text{C}]} \right] \left( 1 + 0.7884 \frac{[\text{H}]}{[\text{C}]} \right) + 0.0450 \frac{[\text{N}]}{[\text{C}]} \left/ \left( 1 - 0.3035 \frac{[\text{O}]}{[\text{C}]} \right) \right. \quad (7)$$

$$\beta_{\text{char}} = 1.0437 + 0.1896 \frac{[\text{H}]}{[\text{C}]} + 0.0617 \frac{[\text{O}]}{[\text{C}]} + 0.0428 \cdot \frac{[\text{N}]}{[\text{C}]} \quad (8)$$

式中,  $[\text{H}]/[\text{C}]$ 、 $[\text{O}]/[\text{C}]$ 、 $[\text{N}]/[\text{C}]$ ——质量比;  $\beta_{\text{char}}$ 、 $\beta_{\text{biomass}}$ ——水热焦和原料化学焓计算系数。

图 6、图 7 给出了水热焦炭热力学特性参数随反应强度的变化。在实验范围内, 水热焦  $CE$ 、 $HHV$ 、 $LHV$  和  $EF$  均随反应强度的增加而增加。其同水热焦产率和元素组成变化规律相似, 基本可分

为 3 个阶段, 第 1 阶段缓慢增加: 当  $\lg R_0$  为 5.92 时,  $CE$ 、 $HHV$ 、 $LHV$ 、 $EF$  分别增至 26.28、25.24、24.13 和 -2.79 MJ/kg 这主要因为此强度区间 C、O 质量分数变化幅度较小所致; 第 2 阶段增加较为明显, 当  $\lg R_0$  为 7.10 时,  $CE$ 、 $HHV$ 、 $LHV$ 、 $EF$  分别增至 31.00、30.02、28.97 和 -1.58 MJ/kg; 第 3 阶段变化较为平缓, 当  $\lg R_0$  为 7.69 时,  $CE$ 、 $HHV$ 、 $LHV$ 、 $EF$  分别增至 31.15、30.10、29.99 和 -1.18 MJ/kg。水热焦热力学特性参数与元素组成及化学组分紧密相关,  $\lg R_0$  为 5.92~7.10 时, 桂圆壳中纤维素发生了急剧降解与转化, 导致元素组成变化较为明显, 尤其是 C 质量分数增加幅度较大, 而 O 质量分数明显减少, 从而使得水热焦热力学参数均急剧增加。且  $\lg R_0$  为 7.10 时, 桂圆壳水热焦的低位热值  $LHV$  已接近于标煤的低位热值 29.27 MJ/kg, 这说明当反应强度  $\lg R_0$  约为 7.10 时, 桂圆壳水热焦有较好的燃料特性。

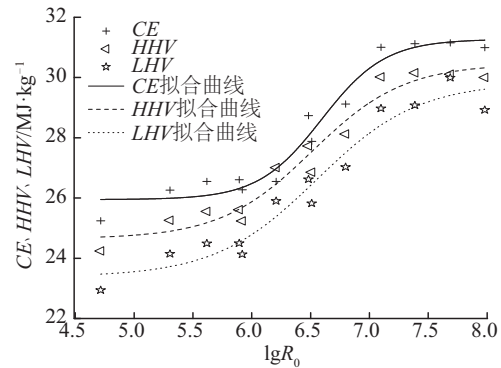


图 6 不同反应强度下水热焦的  $CE$ 、 $HHV$ 、 $LHV$   
Fig. 6  $CE$ ,  $HHV$ ,  $LHV$  for hydrochar of longan shell at various severities

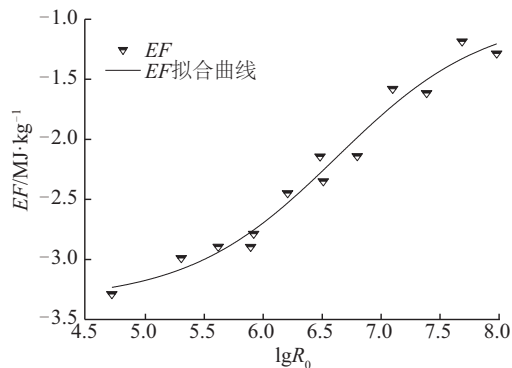


图 7 不同反应强度下水热焦的  $EF$   
Fig. 7  $EF$  for hydrochar of longan shell at various severities

### 3 结 论

1)在实验范围内,反应强度  $\lg R_0$  为 4.72~7.98,随反应强度的增加,桂圆壳水热液体产物产率和碳质量分数逐渐增加,而水热焦产率和 O 质量分数逐渐减少,其变化大致可分为 3 个阶段,当  $\lg R_0$  为 4.72~5.92 区间时,各参数变化较为缓慢,而当  $\lg R_0$  为 5.92~7.10 时,水热焦产率急剧减至 42.30%,液体产物产率增为 43.57%,碳质量分数增至 68.44%,O 质量分数下降为 17.80%,O/C 原子比 0.2,与煤相接近,当  $\lg R_0$  超过 7.10 后,各参数变化又趋于平缓,如以碳化为主,综合水热焦的特性参数,反应强度可控制在约 7.10。

2)随反应强度的增加,桂圆壳水热焦半纤维素和纤维素组分发生降解,生成的水热焦具有类木质素性质,糖苷键和吡喃环醚键断裂、重组和聚合,代表聚合物特征峰的红外吸收峰增强。

3)桂圆壳水热焦的热力学参数生成焓、高位热值、低位热值和化学焓计算结果表明:随反应强度的增加,4 个热力学参数均呈增加趋势,当  $\lg R_0$  为 7.10 时,化学焓为 31.00 MJ/kg、高位热值为 30.02 MJ/kg、低位热值为 28.97 MJ/kg、生成焓为 -1.58 MJ/kg,低位热值已和标煤的低位热值相近,具有良好的燃料特性。

#### [参考文献]

- [1] Funke A, Ziegler F. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering[J]. *Biofuels*, Bioproducts & Biorefining, 2010, 4: 160—177.
- [2] 郭淑青, 刘 磊, 董向元, 等. 麦秆水热炭化及反应动力学研究[J]. *太阳能学报*, 2016, 37(11): 2733—2740.
- [2] Guo Shuqing, Liu Lei, Dong Xiangyuan, et al. Research on hydrothermal carbonization and reaction kinetics of wheat straw[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2016, 37(11): 2733—2740.
- [3] Cai Jiaxiao, Li Bin, Chen Chaoying, et al. Hydrothermal carbonization of tobacco stalk for fuel application[J]. *Bioresource Technology*, 2016, 220: 305—311.
- [4] Makela M, Benavente V, Fullana A. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic biomass: Effect of process conditions on hydrochar properties[J]. *Applied Energy*, 2015, 155: 576—584.
- [5] Overend R P, Chornet E, Gascoigne J A. Fractionation of lignocellulosics steam-aqueous pretreatments[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1987, 321: 523—536.
- [6] Guo Shuqing, Dong Xiangyuan, Wu Tingting, et al. Influence of reaction conditions and feedstock on hydrochar properties[J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 123: 95—103.
- [7] Peduzzi E, Boissonnet G, Maréchal F. Biomass modelling: Estimating thermodynamic properties from the elemental composition[J]. *Fuel*, 2016, 181: 207—217.
- [8] Saidur R, BoroumandJazi G, Mekhilef S, et al. A review on exergy analysis of biomass based fuels[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16: 1217—1222.

## ANALYSIS OF STRUCTURE AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF LONGAN SHELL HYDROCHAR

Dong Xiangyuan<sup>1</sup>, Guo Shuqing<sup>1</sup>, Wang Hongyan<sup>1</sup>, Zhu Caixia<sup>2</sup>, Wang Zhezhe<sup>2</sup>, Gao Xinjie<sup>2</sup>

(1. School of Energy and Power Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China;

2. School of Energy & Environment, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China)

**Abstract:** Hydrothermal carbonization (HTC) experiments of longan shell were carried out. The structure and thermodynamic properties of solid product hydrochar were investigated using elemental analysis, Fourier infrared spectrum and calculation of thermodynamic parameters. The results indicate that the hydrochar yield and oxygen content gradually decrease, while the liquid product yield and carbon content increase with reaction severity increasing from 4.72 to 7.98. In severity of 5.92-7.10, the parameters change are obviously. When the severity approaches to 7.10, the hydrochar yield decreases to 42.30%, and the liquid product yield decreases to 43.57%. At the same time, carbon and oxygen contents are 68.44% and 17.80%, respectively. O/C atomic ratio decreases to 0.2. The thermodynamic calculation shows that enthalpy of formation ( $EF$ ), chemical exergy ( $CE$ ), higher heating value ( $HHV$ ), lower heating value ( $LHV$ ) increase with increase of reaction severity. When the reaction severity is 7.10,  $EF$  and  $CE$  is  $-1.58$  MJ/kg and  $31.00$  MJ/kg, respectively.  $HHV$  and  $LHV$  is  $30.02$  MJ/kg and  $28.97$  MJ/kg, respectively. Longan shell hydrochar has good fuel characteristics at the HTC severity of about 7.10.

**Keywords:** biomass; thermochemical treatment; hydrochar; thermodynamic analysis; structural analysis