

Fe、Co、Cu 改性 HZSM-5 催化热解制备生物油试验

李小华 王嘉骏 樊永胜 刘 莎 蔡忆昔

(江苏大学汽车与交通工程学院, 镇江 212013)

摘要: 采用浸渍法对 HZSM-5 分别进行了 Fe、Co、Cu 改性;通过 XRD、Py-IR 和 BET 法对改性 HZSM-5 进行了表征;在两段式固定床反应器上进行了生物质热解气的在线提质试验;分析了改性 HZSM-5 的催化提质和抗结焦性能。结果表明,Fe、Co、Cu 改性负载物分布较为均匀,没有团聚成大颗粒晶体,对 HZSM-5 的酸性分布产生了不同的影响,同时修饰了分子筛孔道,减小了分子筛孔容;经 Fe、Co、Cu 改性 HZSM-5 催化所得精制生物油的产率为 18.37%~19.03%,O 质量分数为 15.13%~17.23%,pH 值为 5.05~5.12,运动黏度为 5.16~5.22 mm²/s,高位热值为 34.56~36.01 MJ/kg;精制生物油中含有多种官能团,有机物种类较多,烃类物质总含量有明显升高,尤其是 PAHs 的含量显著升高,芳构化性能显著增强,其中,经 Fe/HZSM-5 和 Co/HZSM-5 催化提质,生物油中 MAHs 含量相对较高;Fe/HZSM-5 和 Cu/HZSM-5 抗无定型焦炭的性能较强,Co/HZSM-5 抗石墨型焦炭的能力大幅增强。

关键词: 生物油;热解;催化提质;改性 HZSM-5

中图分类号: TK6;TQ35 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2017)02-0305-09

Fe, Co and Cu Modified HZSM-5 Catalysts for Online Upgrading of Pyrolysis Vapors from Rape Straw

LI Xiaohua WANG Jiajun FAN Yongsheng LIU Sha CAI Yixi

(School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The Fe, Co and Cu modified HZSM-5 zeolites were prepared via impregnation method and the modified catalysts were characterized by XRD, Py-IR and BET methods. Then online catalytic upgrading of rape straw pyrolysis vapors was performed over the modified catalysts to investigate their catalytic upgrading performance and anti coking performance. The results showed that loadings of Fe, Co and Cu were well-distributed, the acid distributions on the HZSM-5 were influenced differently by Fe, Co and Cu, and the channels were modified with the decrease of pore volume. The bio-oil yields were decreased with the increase of physicochemical properties after upgrading by employing the modified HZSM-5. The yield, oxygen content, pH value, dynamic viscosity and high heating value (HHV) of bio-oil obtained by using Fe, Co and Cu/HZSM-5 were 18.37%~19.03%, 15.13%~17.23%, 5.05~5.12, 5.16~5.22 mm²/s and 34.56~36.01 MJ/kg, respectively. The refined bio-oil was composed of a variety of organic compounds which was indicated by many kinds of chemical functional groups, the content of hydrocarbons in refined bio-oil was increased significantly. Aromatization performances of Fe/HZSM-5, Co/HZSM-5 and Zn/HZSM-5 were improved and contents of the polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) were obviously increased. And after catalytic upgrading by Fe/HZSM-5 and Co/HZSM-5, the contents of the monocyclic aromatic hydrocarbons (MAHs) were relatively high. Resistance performances of Fe/HZSM-5 and Co/HZSM-5 for amorphous coke were relatively strong, while that of Co/HZSM-5 for graphite coke was enhanced obviously.

Key words: bio-oil; pyrolysis; catalytic upgrading; modified HZSM-5

引言

生物质能的转化方法有热解、发酵、酯交换等转

化方法,其中快速热解技术具有设备简单、转化高效、成本低廉等特点,但是快速热解生物质获得的液体产物(下称生物油)含氧量高、腐蚀性强、黏度高、

热值低以及稳定性差,因此通过调控催化体系对生物油进行提质改性是实现生物油替代石油燃料的关键。在热解过程中引入催化手段,使生物油品质提高而实现部分或全部替代石油燃料是目前生物油提质研究的热点^[1-2]。FAN 等^[3]在两段固定式床反应装置上研究了 HZSM-5 催化油菜秸秆真空热解,结果表明经 HZSM-5 催化能有效提高生物油的理化特性。ZHANG 等^[4]在流化床反应器上研究 HZSM-5 快速催化热解玉米芯的结果显示,生物油产率降低,气相、水和焦炭产率增加,生物油中芳香烃类物质含量明显升高,氧含量降低,燃料品质得到提升。CHENG 等^[5]以呋喃化合物为原料经过 HZSM-5 催化裂解制备芳烃化合物的结果表明,产物中的芳烃主要是苯、甲苯和萘,其中还有少量低聚异构体。但是 HZSM-5 在生物质催化热解制取生物油的应用中选择性不足,并且结焦失活严重。近年来,在石油工业及环境化学领域,通过对 HZSM-5 进行改性,取得了较好的研究效果。王林胜等^[6]用常规的浸渍方法将 ZnO 和 CoO 分别负载在 ZSM-5 催化剂上考察 C₃~C₉饱和烷烃的芳构化性能,结果表明,过渡金属改性催化剂显示了较高的芳烃选择性。SEYEDDEH 等^[7]研究了不同负载量及不同硅铝比的 Fe-P/HZSM-5 在热石脑油催化裂解制备轻质烯烃中的催化稳定性,结果表明 Fe(6)-P(2)/HZSM-5(25)表现出较高的稳定性,丙烯产率高达 1.86%。蔡卡沙等^[8]研究了 Cu/HZSM-5 催化剂 NH₃选择性催化还原法的低温脱硝性能,结果表明,Re(x)Cu/HZSM-5 催化剂具有较好的低温 NH₃选择还原 NO 催化活性,以 La 为助剂和添加质量分数 1%的 La(1)Cu/HZSM-5 催化剂低温脱硝活性较好。ALI 等^[9]研究了 Fe-Ce 复合改性 HZSM-5 催化裂解乙醇、石脑油混合蒸气流反应,结果表明,Fe 的负载量为 1.97%,Ce 的负载量为 6.36%,乙醇体积分数为 22.03%时,乙烯和丙烯的收率为 32.79%和 18.05%。

本文通过浸渍法制备 Fe、Co、Cu 改性的 HZSM-5,并利用改性 HZSM-5 进行在线催化提质油菜秸秆热解蒸气制备精制生物油的研究,研究改性 HZSM-5 对生物油的催化提质性能及抗结焦性能,为生物物质的高效转化利用提供试验和理论依据。

1 试验

1.1 生物质原料

将油菜秸秆在自然条件下风干,制成粒径为 0.25~0.42 mm 的试样,在恒温干燥箱中(105℃)干燥 2 h,备用。对试样进行工业分析和元素分析,得

到试样含水率为 6.12%,灰分质量分数为 3.69%,挥发分质量分数为 72.84%,固定碳质量分数为 17.35%。试样中 C 质量分数为 42.22%,H 质量分数为 5.53%,N 质量分数为 0.41%,S 质量分数为 0.07%,O 质量分数为 51.77%。试样的高位热值为 15.92 MJ/kg。

1.2 改性 HZSM-5 的制备及表征

1.2.1 催化剂的制备

取一定量 HZSM-5 原粉(硅铝比为 50)在 550℃煅烧 2 h 后分别浸渍到一定量的 Fe(NO₃)₃、Co(NO₃)₂和 Cu(NO₃)₂饱和溶液中,使用集热式磁石搅拌器于 80℃恒温搅拌 4 h,经充分过滤和洗涤后,先将催化剂置于干燥箱中于 110℃干燥 12 h,然后置于马弗炉中以 550℃高温焙烧 4 h,得到 Fe/HZSM-5、Co/HZSM-5、Cu/HZSM-5 改性分子筛,各元素负载量均控制在 3%左右。

1.2.2 催化剂的表征

采用 TD-3500 型多晶 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪对分子筛进行物相测定,辐射源为 CuKα(波长 λ=0.154 06 nm),管压为 40 kV、管流为 30 mA,扫描速度为 5(°)/min,扫描范围 2θ 为 5°~80°。

采用 PE Frontier 型红外光谱仪配合大连化学物理研究所原位真空吸附系统装置脱附系统对分子筛进行 Py-IR(Pyridine adsorption Fourier-transform infrared)分析测定分子筛的 B 酸和 L 酸分布。将一定量的样品压制半透明自支撑圆片,并将样品片放入石英吸收池中,与真空系统相连。首先在 0.53~1.33 kPa 高真空状态下程序升温至 400℃活化 2 h,再降至室温(20℃)摄谱得样品骨架谱图;在室温下抽真空至 0.53~1.33 kPa 吸附吡啶蒸气 0.5 h,程序升温至 150℃脱附 0.5 h,再降至室温摄谱得 150℃样品吸附吡啶谱图;最后在室温下抽真空至 0.53~1.33 kPa 吸附吡啶蒸气 0.5 h,程序升温至 300℃,脱附 0.5 h,再降至室温摄谱得 300℃样品吸附吡啶谱图。

采用 SSA-4300 型吸附仪测定分子筛的比表面积和孔容。称取(0.12±0.003)g 油菜秸秆试样,样品经 300℃脱气处理,在-196℃下进行 N₂吸附和脱附试验。根据 Brunner-Emmet-Teller(BET)模型计算得到改性催化剂的比表面积和孔容。

1.3 试验系统和方法

试验系统装置如图 1 所示^[10]。系统包括热解反应装置、催化反应装置、冷凝收集装置、过滤装置、温控装置、连接管路、真空泵、集气袋以及氮气瓶等。催化反应器装置和热解装置呈上下两段式布置,连

接处采用隔热石棉垫片保证气密性。温控装置采用负反馈调节的闭环控制,预设目标温度,同时以反应装置中心盲管内传感器测得的温度为反馈信号,实时控制加热电流以达到控制反应器加热过程的目的。由于热滞后效应,反应器表层与内层之间存在着温度梯度,导致中心盲管内的测温与控温存在 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 的误差。试验前,开启真空泵使反应系统处于负压状态,调节截止阀 5 控制体系的压力,体系压力由压力表实时监测。热解反应前,先将催化剂在空气氛围中 550°C 预热 1 h,以提高催化剂的初始反应活性。

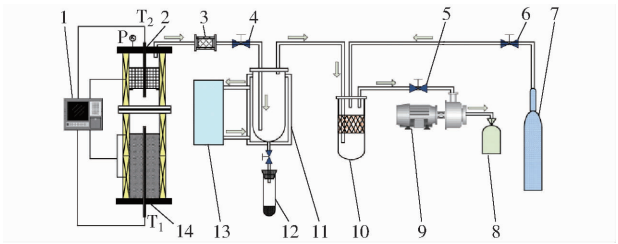


图 1 生物质真空热解及在线催化提质系统
Fig. 1 Schematic diagram of vacuum pyrolysis and catalytic upgrading system

1. 电子控制器 2. 催化反应器 3. 过滤器 4~6. 截止阀 7. 氮气瓶 8. 气体收集器 9. 真空泵 10. 稳压管 11. 冷却塔 12. 生物油收集器 13. 冷阱 14. 热解反应器

前期研究表明,当热解终温为 495.5°C ,升温速率为 $19.4^{\circ}\text{C}/\text{min}$,体系压力为 5.0 kPa 时,油菜秸秆真空热解生成较多的可冷凝有机蒸气^[11-12];当催化温度为 491.2°C ,HZSM-5 硅铝比为 50, HZSM-5 催化床层高度为 33.2 mm 时,在线催化提质热解蒸气所得有机相产物产率较高。因此,本研究采用已优化的热解及催化提质工艺条件:热解终温为 500°C ,升温速率为 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$,体系压力为 5.0 kPa , HZSM-5 硅铝比为 50, HZSM-5 催化床层高度为 33.0 mm 。

当催化反应器达到设定反应温度后,开始进行生物质热解反应。一定质量的生物质原料热解形成蒸气,蒸气经催化反应器中催化剂提质后被迅速抽出经充分冷却(冷却温度为 -20°C)后冷凝得到液相产物。试验完毕,关闭真空泵和截止阀 5,打开截止阀 6 通入氮气,以保证产物、催化剂等不会与空气发生反应而导致液相产物收率和品质以及催化剂性质的改变^[10]。待系统冷却至室温进行称量。液相产物出现明显的分层,上层为油相物质,下层为水相物质。利用二氯甲烷(CH_2Cl_2)试剂萃取分离油相产物及水相产物中大部分有机物,同时利用 CH_2Cl_2 对冷却收集装置进行清洗,清洗液加入到 CH_2Cl_2 萃取相中,将萃取相于 40°C 水浴下蒸发去除 CH_2Cl_2 ,

即得精制生物油。以原料的质量为基准,计算液相产物和精制生物油的产率;称量系统中热解残炭的质量,计算固相产率;依据质量平衡原理,计算气相产物产率。

1.4 催化性能分析与表征

1.4.1 精制生物油分析

精制生物油的元素组成采用 EA3000 型元素分析仪测定;生物油密度采用比重管法测定(参照 GB/T 2540—1981 及 ASTM D-369);精制生物油的酸性采用 PHS-3 型数字 pH 计测定(参照 GB/T 11165—2005);精制生物油的运动黏度采用毛细管黏度计法测定(参照 GB/T 265—1988 及 ASTM D455);精制生物油的高位热值采用 ZDHW-5G 型氧弹式量热仪测定(参照 GB/T 213—2003)。

采用 Thermo Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared, FT-IR)对精制生物油的化学结构组成进行分析,扫描范围为 $800\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,分辨率 0.1 cm^{-1} 。

精制生物油有机物组成分析采用 Thermo ultra GC ITQ1100 型气质联用(Gas chromatograph/mass spectroscopy, GC-MS)分析仪进行。GC 分析条件:色谱柱为 TR-5 型毛细管柱,规格为 $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$;载气为 He,流量 $1\text{ mL}/\text{min}$,进样口温度 250°C ,分流比为 10:1,进样量 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。MS 分析条件:离子源温度 230°C ,MS 传输线温度 250°C ,电离方式为 EI,电子轰击能量 70 eV ,扫描质量范围 $30\sim 500\text{ m/z}$,扫描时间 1 s 。升温程序: 40°C 保持 2 min ,以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 100°C ,再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升至 200°C ,保持 3 min ,设置溶剂延迟时间为 3 min ^[12]。

1.4.2 催化剂抗结焦性能表征

采用 Thermo TGA/DSC 1 型同步热分析仪对使用相同时间后的改性分子筛进行热重分析(Thermogravimetric analysis, TGA),考察改性 HZSM-5 催化提质生物油的抗结焦性能。试样质量为 10 mg ,以空气($50\text{ mL}/\text{min}$)为载气,将试样以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从 40°C 加热到 800°C ,对其进行热重(TG)和微分热重(DTG)分析。

2 结果与分析

2.1 催化剂表征分析

改性 HZSM-5 的 XRD 衍射图谱如图 2 所示。由图 2 可见,经过 3 种元素改性后,由于负载物的掩盖, HZSM-5 分子筛衍射峰强度均有所降低,但是在 HZSM-5 典型 MFI 特征峰(2θ 为 7.96° , 8.83° , 23.18° , 23.99° , 24.45°)之外并没有出现其他结晶

体的特征衍射峰,表明负载物分散得较为均匀,没有团聚成大颗粒晶体。

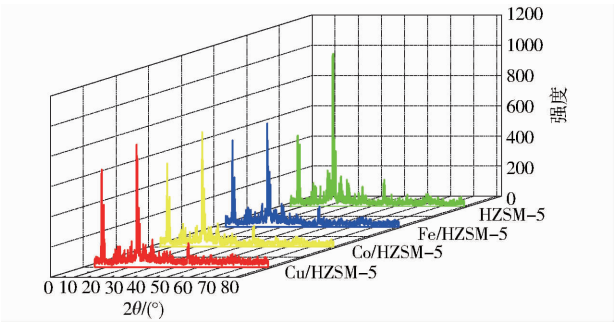


图2 HZSM-5 及改性 HZSM-5 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of HZSM-5 and modified HZSM-5 catalysts

改性 HZSM-5 的 Py-IR 图谱如图 3 所示,相对峰面积如表 1 所示。由图 3 可见,每一条谱线上均有 3 个峰,代表催化剂具有 3 种强度的酸中心:波数 1 450 cm⁻¹附近的吸收峰表示由配位 Al 等产生的 L 酸中心,波数 1 545 cm⁻¹附近的吸收峰表示与酸性羟基有关的 B 酸中心,波数 1 490 cm⁻¹附近的吸收峰表示 B + L 酸中心。经过 Fe、Co、Cu 改性后, HZSM-5 表面的酸性分布产生了不同的变化,表明元素负载物与分子筛的酸性中心发生作用,且不同元素产生的作用以及大小不同,对分子筛酸性的影响规律也不同。经过 Fe 改性后的 HZSM-5, L 酸明显增强, B 酸明显减弱;经过 Co 改性后的 HZSM-5, L 酸明显增强, B 酸明显减弱;而经过 Cu 改性后的 HZSM-5, L 酸略有增强, B 酸明显减弱。

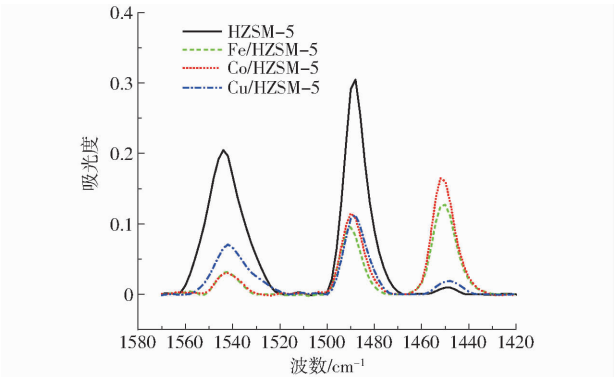


图3 HZSM-5 及改性 HZSM-5 的 Py-IR 图谱
Fig.3 Py-IR profiles of HZSM-5 and modified HZSM-5 catalysts

改性 HZSM-5 的表面物理特性参数如表 2 所示。由表 2 可知,经过 Fe、Co、Cu 改性后,3 种改性元素的结晶体附着于分子筛表面,部分进入了 HZSM-5 微孔孔道,对表面和孔道起到了一定的修饰作用,使改性 HZSM-5 的孔容有所减小。

2.2 产物产率分布

经改性 HZSM-5 催化提质后,各相产物产率分

表 1 HZSM-5 及改性 HZSM-5 的 Py-IR 相对峰面积

Tab.1 Py-IR relative peak area of HZSM-5 and modified HZSM-5 zeolites				
样品	B 酸	L 酸	B + L 酸	L 酸与 B 酸相对峰面积比值
HZSM-5	3.75	0.10	3.65	0.03
Fe/HZSM-5	0.38	1.63	1.06	4.29
Co/HZSM-5	0.40	1.99	1.35	4.98
Cu/HZSM-5	1.22	0.22	1.33	0.18

表 2 HZSM-5 及改性 HZSM-5 表面物理特性

Tab.2 Physical properties of HZSM-5 and modified HZSM-5 catalysts				
参数	HZSM-5	Fe/HZSM-5	Co/HZSM-5	Cu/HZSM-5
比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	233.098	283.219	312.331	288.122
孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	0.200	0.198	0.162	0.197

布如图 4 所示。由图 4 可见,改性分子筛催化后,气相产物产率继续增加,液相产物及生物油产率进一步降低。在催化提质过程中,热解蒸气中含氧有机物中的氧主要被裂解脱除转化为 CO、CO₂ 和 H₂O;同时,其它不可冷凝气体的产率也有增加,主要包括 CH₄、C₂H₄、C₂H₆、C₃H₆、C₃H₈、H₂ 等^[5]。经 HZSM-5 催化提质时,气相产物产率为 37.68%,精制生物油产率为 22.22%;而经过 Fe、Co、Cu 改性的 HZSM-5 催化提质后,气相产物产率分别达 40.47%、43.18% 和 41.49%,精制生物油产率分别降为 19.03%、17.52% 和 18.37%。热解后残余固体量变化较小,表明每次原料的热解反应具有较高的一致性。

改性 HZSM-5 催化后精制生物油理化特性如表 3 所示。由表 3 可见,经过催化提质后,精制生物油密度明显降低,更接近柴油等石油燃料的密度,有利于燃料的喷射雾化;pH 值显著提高,表明羧酸类有机物含量明显降低,有效减轻了对设备的腐蚀;生

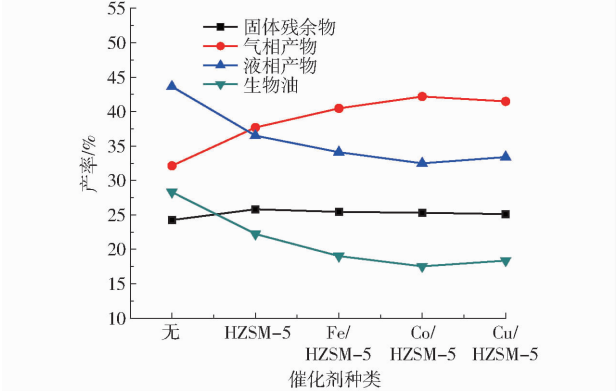


图4 各 HZSM-5 分子筛对提质产物产率的影响
Fig.4 Effect of various HZSM-5 zeolites on upgrading products yield

物油运动黏度同样明显降低,处于柴油的运动黏度范围(3~8 mm²/s)内,显示出较好的流动特性;在分子筛的催化作用下,含氧有机物中氧元素主要以 CO、CO₂和 H₂O 的形式脱除,生物油热值明显提升,其中,Co/HZSM-5 催化脱氧能力较强,生物油高位热值达 36.01 MJ/kg;与生物原油相比,经过提质后

的生物油 H/C 摩尔比均有不同程度的升高,表明热解蒸气中的氧更多地以 CO 和 CO₂形式脱除;而经 Fe、Co、Cu 改性的 HZSM-5 催化后,生物油 H/C 摩尔比使用 HZSM-5 时又有不同程度的降低,表明 HZSM-5 改性后,脱氧能力得到提升的同时,对氢的保存能力则有所下降。

表 3 各 HZSM-5 分子筛催化后生物油的理化特性
Tab.3 Physical properties of obtained bio-oils by using various HZSM-5 zeolites

参数	催化剂种类					柴油 ^[13]
	无	HZSM-5	Fe/HZSM-5	Co/HZSM-5	Cu/HZSM-5	
密度/(g·cm ⁻³)	1.18	0.99	0.95	0.96	0.95	0.84
pH 值	2.10	5.20	5.12	5.05	5.10	
运动黏度/(mm ² ·s ⁻¹)	8.85	5.11	5.18	5.22	5.16	3~8(20℃)
高位热值/(MJ·kg ⁻¹)	28.44	32.11	35.10	36.01	34.56	45.50
C 质量分数/%	63.77	71.81	74.85	75.68	73.62	86.58
H 质量分数/%	7.58	10.08	9.10	9.19	9.15	13.29
O 质量分数/%	28.65	18.11	16.05	15.13	17.23	0.01
H/C 摩尔比	1.426	1.570	1.467	1.433	1.480	1.842
O/C 摩尔比	0.337	0.191	0.165	0.150	0.176	

注:O 质量分数用差减法测定。

2.3 精制生物油分析

2.3.1 FT-IR 分析

改性 HZSM-5 催化所得精制生物油的红外光谱如图 5 所示。由图 5 可见,精制生物油的红外谱峰较多,且 3 种生物油红外光谱基本一致,表明 3 种生物油均含有多类化学官能团,有机物种类较多。精制生物油的红外谱峰位置、官能团吸收类型及所对应的化学物种如表 4 所示。由表 4 可见,3 200~3 400 cm⁻¹范围内的吸收峰对应于醇类或酚类有机物中 O—H 键的伸缩振动,该峰宽而强,表明生物油中含羟基的醇类或酚类有机物含量较高;2 900~3 000 cm⁻¹范围内的 2 个吸收峰对应的饱和 C—H 伸缩振动和 1 300~1 475 cm⁻¹范围内吸收峰对应的饱和 C—H 面内弯曲震动表明生物油中含有较多的烷基基团;1 700~1 900 cm⁻¹范围内的吸收峰对应于羰基的伸缩振动,主要为 1 705~1 725 cm⁻¹对应的酮类物质和 1 700~1 725 cm⁻¹对应的酸类物质;1 500~1 675 cm⁻¹范围内的吸收峰为芳香骨架结构中的 C=C 键的振动吸收峰,同时,位于 625~870 cm⁻¹范围内的吸收峰也可能是由芳香氢键=C—H 的弯曲振动引起,表明生物油中含有较多的芳香族化合物;而在 1 000~1 300 cm⁻¹范围内的吸收峰则主要由芳香烷基醚、醇类、酯类或脂肪族醚等有机物中 C—O 键的伸缩振动所引起。因此,精制生物油中含有酸类、酮类、醛类、醇类、酯类、醚类、脂肪类和芳香族等多种有机物。

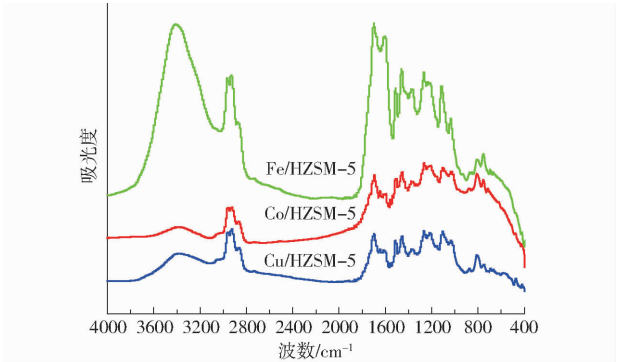


图 5 改性 HZSM-5 催化所得生物油的红外光谱
Fig.5 FT-IR spectra for bio-oil obtained by using modified HZSM-5 catalysts

2.3.2 GC-MS 分析

采用 GC-MS 对精制生物油中的有机化合物进行定性和定量分析。经改性 HZSM-5 催化提质后,精制生物油中“期望产物”烃类物质含量及其碳原子数分布情况如图 6 所示,同时,以油菜秸秆热解所得生物原油组成作对比参照^[12]。按照有机物类别,可将烃类物质分为 3 类,包括单环芳香烃(Monocyclic aromatic hydrocarbons, MAHs)、多环芳香烃(Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)和脂肪烃(Aliphatic hydrocarbons, AHCs)类物质。由图 6a 可见,与生物原油组成相比,经过分子筛催化提质后,生物油中烃类化合物总含量明显升高。改性 HZSM-5 表现出较强的碳氢化合物催化选择性能,3 种改性 HZSM-5 对 PAHs 催化选择性较

表 4 精制生物油的红外谱峰位置、官能团吸收类型和化学物种

Tab.4 Infrared band positions, functional group absorbance type and species for refined bio-oil

红外谱峰位置/cm ⁻¹			官能团吸收类型	相应化学物种
Fe/HZSM-5	Co/HZSM-5	Cu/HZSM-5		
催化生物油	催化生物油	催化生物油		
3 392. 11	3 377. 13	3 414. 65	O—H 伸缩	醇类;酚类
2 972. 31	2 964. 82	2 972. 34	C—H 伸缩	烷基(饱和)
2 934. 71	2 927. 12	2 927. 12	C—H 伸缩	烷基(饱和)
1 705. 31	1 705. 32	1 705. 31	C=O 伸缩	羧基;酮类
1 645. 12	1 645. 19		C=C 伸缩; C=O 伸缩	烯基;α,β-不饱和酮
1 607. 53	1 592. 58	1 600. 22	O—H 伸缩	醇类(氢键)
1 510. 53	1 510. 57	1 510. 76	C=C 伸缩	苯环
1 465. 34	1 457. 83	1 465. 33	C=C 伸缩; C—H 弯曲	苯环;烷基(饱和)
1 367. 52	1 367. 34	1 375. 31	C—H 弯曲	烷基(饱和)
1 255. 42	1 262. 96	1 262. 91	C—O 伸缩	芳基烷基醚
1 217. 82	1 210. 38	1 217. 85	C—O 伸缩	芳基烷基醚
1 104. 91	1 104. 91	1 112. 55	C—O 伸缩	醇类;酯类;脂肪醚
1 030. 51	1 011. 92	1 030. 54	C—O 伸缩	醇类;酯类
813. 02	805. 07	813. 47	=C—H 弯曲	烯基;苯环
745. 32	745. 35	745. 76	=C—H 弯曲	烯基;苯环
692. 61	692. 70	692. 77	=C—H 弯曲	烯基;苯环

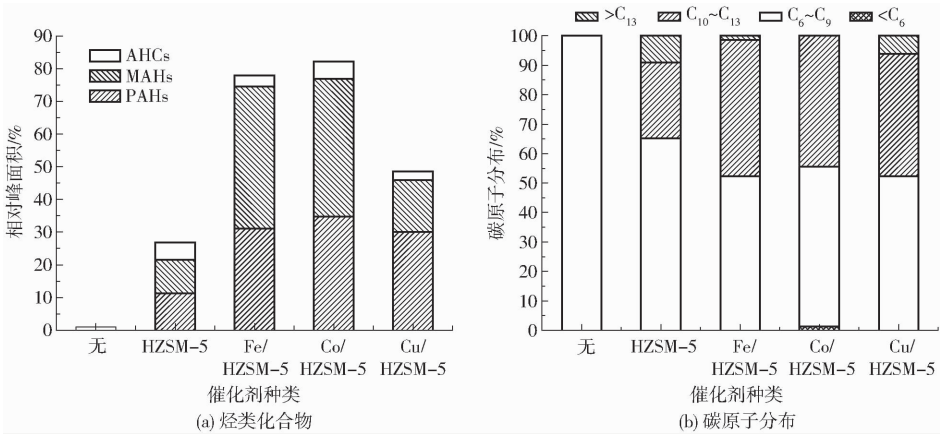


图 6 改性 HZSM-5 催化后生物油中烃类化合物及其碳原子分布

Fig.6 Hydrocarbon compound and carbon number distribution of bio-oil obtained by modified HZSM-5 zeolites

HZSM-5均有所提高,生物油中 PAHs 的含量显著提升,其中Fe/HZSM-5和 Co/HZSM-5 对 MAHs 催化选择性相对较高。

分子筛的芳构化活性需要适宜酸强度分布,过多或过少的酸中心都是不利的。HZSM-5 催化芳构化需要经过氢转移、低聚、环化脱氢等一系列反应过程^[14]。这些反应需要分子筛上不同酸性中心的协同作用,其中,氢转移为分子筛芳构化催化的关键性步骤,该过程主要发生在 Lewis 酸中心上。由 Fe、Co、Cu 改性所引入的金属物种 [Fe(OH)₂]⁺、[Co(OH)]⁺、[Cu(OH)]⁺ 具有较强的反应活性,可为氢转移反应提供更多的 Lewis 酸中心;同时 Fe₂O₃、CoO、CuO 与 HZSM-5 表面的酸性羟基可能发生相互作用,也可生成部分 Lewis 酸中心,导致

HZSM-5 上 Lewis 酸中心数量增加,这有利于促进氢转移反应的进行,因而 Fe/HZSM-5、Co/HZSM-5 和 Cu/HZSM-5 芳构化催化性能增强,生物油中 PAHs 含量显著增加。另外,Fe、Co、Cu 改性时 PAHs 的选择性升高程度不同,可能与 Brønsted 酸强度下降的同时,Brønsted 酸与 Lewis 酸之间协同作用的增强程度有关。高价态的金属阳离子可以极化 H₂O 而产生 H⁺,形成更多的 B 酸位点,而且价态越高,离子半径越小,静电场作用力就越强,对 H₂O 的极化性能就越强^[15],所以经 Fe/HZSM-5 和 Co/HZSM-5 催化提质的生物油中 MAHs 含量相对较高。改性提质过程中出现了 Fe³⁺、Co²⁺、Cu²⁺ 向 Fe²⁺、Co⁺、Cu⁺ 的转变,这种电子转移的现象将通过氧化还原反应促进碳正离子和自由基反应,所以变

价金属改性有利于提升分子筛的芳构化性能。

由图 6 可见,经过 HZSM-5 催化后,油相产物烃类组成中 MAHs 和 PAHs 含量明显升高,所以 HZSM-5 催化所得油相产物中 C₁₀ 以上的化合物显著增多;而经过 Fe、Co、Cu 改性后,HZSM-5 芳构化转化性能得到进一步增强,PAHs 含量显著增加,即烃类物质中 C₁₀~C₁₃ 的化合物含量较 HZSM-5 催化时继续升高,而 C₆~C₉ 的化合物含量较 HZSM-5 催化时有所降低,可能是单环芳香烃发生了更多的聚合反应,形成稠环芳香烃。经 Co/HZSM-5 催化提质的生物油中不含 C₁₃ 以上化合物,并且 C₆~C₉ 化合物含量相对较高,相比较而言,Co/HZSM-5 更适合作将生物质热解蒸气转化为可包含在汽油组分中轻质烃类燃料的催化剂,可用于生产富含轻芳烃组分,具备高辛烷值的生物燃料。

精制生物油中含氧化合物及其氧原子分布情况如图 7 所示。精制生物油中“非期望产物”含氧化合物种类较多,主要包括酸、醛、酮、酚、醇、呋喃等有机物。其中,酸、醛、酮化合物因羰基(C=O)的存在具有较强的反应活性,是生物油不稳定性的根

源^[12];而酚、醇和呋喃尽管具有相对较高的原料、燃料附加值和稳定性,但其中的氧元素则不利于生物油整体热值的提高,所以应尽可能地降低生物油中各类含氧化合物的含量,使其尽可能多地转化为烃类物质。

由图 7 可见,经过分子筛催化提质后,含氧化合物总体含量显著降低。分子筛在催化提质过程中主要通过脱羰基反应(R-COH→R-H+CO)、脱羧基反应(R-COOH→R-H+CO₂)和脱羟基反应(R-OH→R₁+H₂O),将含氧有机物中的氧以 CO、CO₂ 和 H₂O 的形式脱除。但是在催化提质过程中,氧元素不可能完全被脱除,部分含氧化合物可能在反应中生成其他含氧化合物,如部分含氧的碳正离子碎片则可能发生环化反应生成呋喃类,从而影响生物油稳定性的含羰基类有机物经分子筛催化后含量显著降低。在改性分子筛中,Fe/HZSM-5、Co/HZSM-5 对羰基的脱除转化效率较高,其中经 Fe/HZSM-5 提质后的生物油中含氧化合物主要为含有羟基的酚类和醇类物质。由图 7 可见,Fe/HZSM-5 和 Co/HZSM-5 对生物油含氧有机物中氧元素的脱除转化率较高。

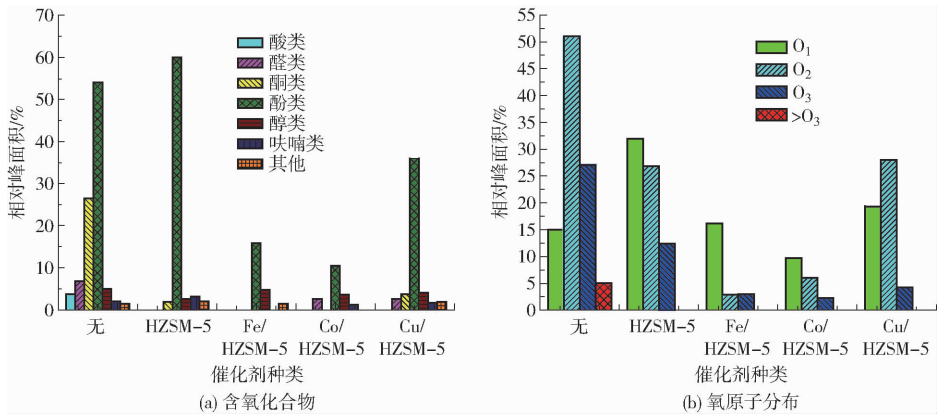


图 7 改性 HZSM-5 催化后生物油中含氧化合物及其氧原子分布

Fig. 7 Oxygenated compound and oxygen number distribution of bio-oil obtained by modified HZSM-5 zeolites

2.4 催化剂抗结焦性能分析

HZSM-5 及改性 HZSM-5 使用相同时间后的热重曲线如图 8 所示。由图 8 可见,分子筛的 TG 曲线上有 2 个明显的失重阶段:300℃ 以前为第 1 失重阶段,该阶段失重主要由附着在分子筛上的水和低沸点物质的挥发引起,失重率在 3.0%~3.5% 之间;300~800℃ 为第 2 失重阶段,主要是由分子筛上焦炭氧化分解造成的,当温度为 800℃ 时,3 种改性 HZSM-5 的总失重率分别为 10.15%、7.55% 和 11.10%,与 HZSM-5 使用相同时间时的 12.77% 失重率相比均有所降低。在 300~800℃ 区间内 DTG 曲线上出现 2 个失重峰,各改性分子筛的失重峰位置不一致,表明焦炭的去除难易程度不同。在分子筛催化热解蒸气过程中,既可能形成纤维状无定型

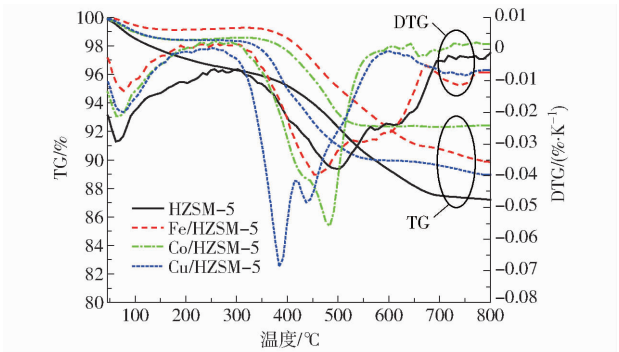


图 8 HZSM-5 及改性 HZSM-5 的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 8 TG and DTG curves of HZSM-5 and modified HZSM-5 zeolites

焦炭,又可能形成石墨型焦炭。纤维状无定型焦炭呈丝状或棒状结构,较疏松,容易去除;而石墨型焦

炭多为致密片状结构,较难去除。低温失重峰(Low temperature peak, LTP)和高温失重峰(High temperature peak, HTP)的峰面积分别对应于 I 类和 II 类焦炭量。I 类焦炭热分解温度相对较低,较容易去除,因此其主要是纤维状无定型焦炭;而 II 类焦炭热分解温度较高,较难去除,应为石墨型焦炭^[16]。

采用 Guassian 法对第 2 失重阶段的 DTG 曲线进行拟合分峰,分离 2 个失重峰,并对分离后的失重峰进行积分计算,得出 2 类焦炭的峰面积及比值如表 5 所示。由表 5 可见,改性 HZSM-5 的总结焦量均有不同程度的降低,抗结焦性能有所增强。其中,Fe/HZSM-5 抗 I 类焦炭的性能相对较强,而抗 II 类焦炭的性能较 HZSM-5 稍有减弱;Co/HZSM-5 抗 I 类焦炭性能增强的作用相对较小,而抗 II 类焦

炭的性能大幅增强;Cu/HZSM-5 抗 I 类焦炭的性能大幅增强,而抗 II 类焦炭的性能大幅减弱,并且 Cu 改性 HZSM-5 的低温失重峰和高温失重峰温度较低,表明结焦在 Cu/HZSM-5 上的焦炭较易去除,失活后再生能力较强。生成致密型焦炭的过程主要受两方面的协同影响,一方面分子筛 Lewis 酸中心作用下的氢转移反应将影响芳构化反应,PAHs 含量的升高将促进进一步发生聚合脱氢而增大致密性焦炭的可能性^[3,17];另一方面分子筛的催化裂解性能将一定程度上抑制 PAHs 的聚合结焦。同时元素改性对 HZSM-5 孔道和孔口的修饰作用也使部分孔道孔口变窄以及孔容减小,这将不利于芳香烃产物的扩散而使得 II 类焦炭量有所升高。

表 5 HZSM-5 及改性 HZSM-5 使用相同时间后的焦炭含量
Tab.5 Coke contents of HZSM-5 and modified HZSM-5 zeolites used the same time

样品	合适时间 间隔/℃	峰温/℃		积分面积			R^2	LTP 与 HTP 比值
		LTP	HTP	LTP	HTP	总和		
HZSM-5	302~701	502.3	579.0	7.94	2.47	10.41	0.999 9	3.21
Fe/HZSM-5	298~681	455.8	553.0	4.84	2.65	7.49	1	1.83
Co/HZSM-5	297~605	437.9	483.8	5.20	0.58	5.78	0.997 8	8.97
Cu/HZSM-5	250~605	384.6	439.3	0.37	7.11	7.48	0.998 8	0.05

3 结论

(1) 改性 HZSM-5 上 Fe、Co、Cu 分布较为均匀,没有大颗粒团聚现象;对 HZSM-5 表面酸性分布产生了不同的影响,Fe、Co、Cu 改性均使 L 酸增强,B 酸减弱,但是幅度不同;负载物对分子筛孔道具有一定的修饰作用,使 HZSM-5 微孔表面积、孔容有所减小。

(2) 生物质热解蒸气经改性 HZSM-5 催化提质后,气相产物进一步升高,液相及生物油产率明显降低,但生物油的理化特性得到提升,氧含量降低,热值升高。使用改性 HZSM-5 催化得到的生物油 H/C 摩尔比较使用 HZSM-5 时均有所下降,表明改性使脱氧能力得到提升的同时,对氢的保存能力降

低。
(3) 精制生物油含有多种化学官能团,有机物种类较多,但烃类化合物含量均有大幅提升,经 Fe/HZSM-5、Co/HZSM-5 和 Cu/HZSM-5 催化的生物油中 PAHs 的含量显著提升,Fe/HZSM-5 和 Co/HZSM-5 对 MAHs 的催化选择性相对较高。
(4) 改性 HZSM-5 总结焦量均有降低,抗结焦性能有所增强。其中,Fe/HZSM-5 抗 I 类焦炭的性能相对较强,抗 II 类焦炭的性能较 HZSM-5 略微减弱;Co/HZSM-5 抗 I 类焦炭性能增强的作用相对较小,抗 II 类焦炭的性能大幅增强;Cu/HZSM-5 抗 I 类焦炭的性能大幅增强,而抗 II 类焦炭的性能大幅减弱。

参 考 文 献

1 BRIDGWATER A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading[J]. Biomass and Bioenergy,2012,38(Supp. II):68-94.
2 SHAFIZADEH F. Introduction to pyrolysis of biomass[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,1982,3(4):283-305.
3 FAN Y S, CAI Y X, LI X H, et al. Catalytic upgrading of pyrolytic vapors from the vacuum pyrolysis of rape straw over nanocrystalline HZSM-5 zeolite in a two-stage fixed-bed reactor [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 108: 185-195.
4 ZHANG H Y, XIAO R, HUANG H, et al. Comparison of non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of corncob in a fluidized bed reactor [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(3): 1428-1434.
5 CHENG Y T, HUBER G W. Production of targeted aromatics by using Diels-Alder classes of reaction with furans and olefins over ZSM-5[J]. Green Chemistry,2012,14(11):3114-3125.

- 6 王林胜,徐奕德,陶龙镶,等. 轻烃在改性 ZSM-5 催化剂上转化成芳烃与低碳烯烃的选择性控制[J]. 催化学报,1996,17(6):525-529.
WANG Linsheng, XU Yide, TAO Longxiang, et al. Directional control of the conversion of light olefins over modified ZSM-5[J]. Chinese Journal of Catalysis, 1996,17(6):525-529. (in Chinese)
- 7 SEYEDEH Mahboobeh Teimouri Sendesi, JAFAR Towfighi, Kamyar Keyvanloo. The effect of Fe, P and Si/Al molar ratio on stability of HZSM-5 catalyst in naphtha thermal-catalytic cracking to light olefins[J]. Catalysis Communications, 2012, 27: 114-118.
- 8 蔡卡莎,张相俊,李岩,等. 稀土 Cu/HZSM-5 催化剂 NH₃ 选择性催化还原法低温脱硝性能[J]. 工业催化, 2015, 23(12): 1027-1030.
CAI Kasha, ZHANG Xiangjun, LI Yan, et al. Performance of rare earth-Cu/HZSM-5 catalysts for selective catalytic reduction of NO by NH₃ at low temperature[J]. Industrial Catalysis, 2015, 23(12): 1027-1030. (in Chinese)
- 9 ALI Zeinali Varzaneh, AMIR Hossein Shahabzi Kootanaei, JAFAR Towfighi, et al. Optimization and deactivation study of Fe-Ce/HZSM-5 catalyst in steam catalytic cracking of mixed ethanol/naphtha feed[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 102: 144-153.
- 10 樊永胜,蔡忆昔,李小华,等. 油菜秸秆真空热解蒸气在线催化提质研究[J/OL]. 农业机械学报, 2014, 45(12): 234-240. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20141235&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2014.12.035.
FAN Yongsheng, CAI Yixi, LI Xiaohua, et al. Catalytic upgrading of pyrolytic vapors from rape straw vacuum pyrolysis[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(12): 234-240. (in Chinese)
- 11 FAN Y S, CAI Y X, LI X H, et al. Rape straw as a source of bio-oil via vacuum pyrolysis: optimization of bio-oil yield using orthogonal design method and characterization of bio-oil[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 106: 63-70.
- 12 李小华,陈磊,樊永胜,等. Zn-P 复合改性 HZSM-5 在线催化热解获取生物油的研究[J]. 燃料化学学报, 2015(5): 567-574.
LI Xiaohua, CHEN Lei, FAN Yongsheng, et al. Study on preparation of refined oil by upgrading of pyrolytic vapors using Zn-P/HZSM-5 zeolite[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015(5): 567-574. (in Chinese)
- 13 YUSUF A. Beef tallow as a biodiesel fuel[D]. Lincoln: University of Nebraska, 1995:302.
- 14 KITAGAWA H, SENDODA Y, ONO Y. Transformation of propane into aromatic hydrocarbons over ZSM-5 zeolites[J]. Journal of Catalysis, 1986, 101(1): 12-18.
- 15 CAI Yixi, FAN Yongsheng, LI Xiaohua, et al. Preparation of refined bio-oil by catalytic transformation of vapors derived from vacuum pyrolysis of rape straw over modified HZSM-5[J]. Energy, 2016, 102: 95-105.
- 16 GUICHARD B, ROY-AUBERGER M, DEVERS E, et al. Characterization of aged hydrotreating catalysts: Part I. Coke deposition, study on the chemical nature and environment[J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 367(1-2): 1-8.
- 17 BLEKEN F L, BARBERA K, BONINO F, et al. Catalyst deactivation by coke formation in microporous and desilicated zeolite H-ZSM-5 during the conversion of methanol to hydrocarbons[J]. Journal of Catalysis, 2013, 307: 62-73.
- 18 余永,韦林,王德成,等. 秸秆生物质旋转床反应器热解载气试验[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(增刊): 305-310. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=2016s047&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.S0.047.
YU Yong, WEI Lin, WANG Decheng, et al. Straw biomass pyrolysis experiment in rotating bed reactor with different carrier gas[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(Supp.): 305-310. (in Chinese)
- 19 韩平,蒋恩臣,李世博,等. 热解挥发物分级冷凝初分生物油研究[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(11): 207-212. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20161128&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.11.028.
HAN Ping, JIANG Enchen, LI Shibo, et al. First-fractional bio-oil by fractional condensation of pyrolysis volatiles[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(11): 207-212. (in Chinese)
- 20 蒋恩臣,郭信辉,王明峰,等. 油茶壳连续热解挥发物冷凝特性研究[J/OL]. 农业机械学报, 2015, 46(9): 206-210. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20150929&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2015.09.029.
JIANG Enchen, GUO Xinhui, WANG Mingfeng, et al. Condensation characteristic of continuous pyrolysis volatiles of oil-tea camellia shell[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2015, 46(9): 206-210. (in Chinese)