

基于 NTP 的生物质热解气间接加氢提质试验研究

樊永胜¹ 侯光喜¹ 熊永莲¹ 蔡忆昔² 赵卫东²

(1. 盐城工学院汽车工程学院, 盐城 224051; 2. 江苏大学汽车与交通工程学院, 镇江 212013)

摘要: 为提高生物质热解气的提质转化效率,以聚乙烯塑料热解气为间接加氢原料,利用低温等离子体(Non-thermal plasma, NTP)协同 Ru、Ti 及 Sn 改性 HZSM-5,间接加氢生物质热解气制备烃类燃料,探讨了金属改性对反应中活性自由基、有机相产率、理化特性与化学组成以及催化剂结焦率的影响。结果表明,在 NTP 条件下,Ru 和 Ti 改性可以活化热解气,形成更多同尺度活性自由基,有利于混合热解气的有效整合,其中,Ti 改性使有机相产率和高位热值分别达到 58.73% 和 38.73 MJ/kg;Ru、Ti 和 Sn 改性使有机相中芳香烃相对含量显著升高,升幅分别为 109.15%、208.55% 和 52.52%,Ru 和 Ti 改性导致产物有效氢碳比降低;Ru、Ti 和 Sn 改性催化剂的结焦率从 12.88% 分别降至 9.44%、4.95% 和 10.91%,Ti 改性催化剂具有较高的稳定性。研究表明,在 NTP 作用下,Ti 改性 HZSM-5 对混合热解气具有较高的提质转化效率,且催化稳定性较高。

关键词: 生物质; 热解; 间接加氢; 改性 HZSM-5; 低温离子体

中图分类号: TK6; TQ353 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2021)07-0322-07

OSID:



Experiment on Indirect Hydrogenation Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapors Based on NTP

FAN Yongsheng¹ HOU Guangxi¹ XIONG Yonglian¹ CAI Yixi² ZHAO Weidong²

(1. School of Automotive Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China)

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

Abstract: In order to effectively improve the upgrading efficiency of biomass pyrolysis vapors, polyethylene pyrolysis volatiles were used as indirect hydrogenation material, and indirect hydrogenation upgrading of biomass pyrolysis vapors was conducted over HZSM-5 and its Ru, Ti and Sn modified versions to prepare bio-fuels. Besides, non-thermal plasma (NTP) technology was introduced to enhance the conversion process. The effects of metal modifications on the active radicals, organic phase yields, properties and compositions, and catalyst coking rates were explored. The results showed that under the action of NTP, the Ru and Ti modified species enhanced the formation of active radicals and activated more volatiles into the same radical scale, contributing to the integration of mixed vapors. Particularly, the yield and high heating value of organic phase by using TiHZ5 reached 58.73% and 38.73 MJ/kg, respectively. The modification of Ru, Ti and Sn significantly increased the relative contents of aromatic hydrocarbons in the organic phase, which were increased by 109.15%, 208.55% and 52.52%, respectively, resulting in a decrease in the effective hydrogen to carbon ratio distribution of the product. In addition, the coking rates of Ru, Ti and Sn modified HZSM-5 were decreased from 12.88% to 9.44%, 4.95% and 10.91%, respectively. And Ti modification significantly improved the stability of catalyst. In general, under the action of NTP, Ti modified HZSM-5 had higher conversion efficiency and higher catalytic stability.

Key words: biomass; pyrolysis; indirect hydrogenation; modified HZSM-5; non-thermal plasma

收稿日期: 2020-08-05 修回日期: 2020-09-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(51806186)、国家留学基金项目(201908320111)和盐城工学院引进人才校级科研基金项目(XJ201708)

作者简介: 樊永胜(1988—),男,副教授,博士,主要从事动力机械新能源开发与利用研究,E-mail: yongsheng_fan@163.com

0 引言

近年来,出于对能源和环境问题的双重考虑,利用废塑料间接加氢转化生物质成为研究热点^[1-2],大多数研究直接将生物质与塑料进行混合热解^[3-5]。直接将催化剂与原料混合的原位催化热解法在催化剂循环利用、催化温度控制以及原料与催化剂接触方面存在缺陷。因此,将催化剂分离,进行热解气异位催化提质已成为重要发展趋势^[6]。目前,分别进行生物质与塑料热解反应,而后利用塑料热解气间接加氢提质生物质热解气的研究较少。

金属改性 HZSM-5 对提升芳香烃选择性和催化剂稳定性具有明显优势,金属和酸性位的结合可为典型的芳构化过程提供理想的环境,从而促进芳香烃的形成^[7]。与生物质热解气的提质过程相比,利用塑料热解气间接加氢提质生物质热解气应考虑以下两点:由塑料热解形成的低碳烯烃芳构化将与生物质热解气中含氧有机物的芳构化产生竞争,塑料热解产生的低碳烯烃尺度低于含氧有机物的尺度。基于文献^[8]提出的“炔池”机理尺度,低碳烯烃属于“炔池”中的中间反应产物,其存在会阻碍含氧有机物的转化。在常规催化提质过程中,整合作用相对较弱,提质效果取决于特定条件下热解产物之间的相互作用^[9]。

低温等离子体(Non-thermal plasma, NTP)技术可直接将能量输入化学键,以激发、活化和解离反应物分子,通常应用于某些常规条件难以进行的反应,例如 CH₄偶联、CO₂与炔重整等^[10]。金属改性物种和酸性位在反应中起到定向诱导和组织作用,混合热解气在金属物种、酸性位和 NTP 的协同作用下转变为活性自由基。许多金属元素被用于改性 HZSM-5,通过催化生物质热解气来制备芳香化生物油^[11]。而钌(Ru)、钛(Ti)和锡(Sn)改性 HZSM-5 在其他催化领域表现出较高的催化活性^[12-14],但是涉及生物质催化转化的研究尚未见报道。

本文对 HZSM-5 进行 Ru、Ti 和 Sn 改性,并引入 NTP 技术以形成协同催化,利用塑料热解气进行生物质热解间接加氢提质研究。采用碳化硅(SiC)诱导的微波热解法,以提高常规传热传质的加热效率。对反应过程中活性自由基生成特性进行分析,考察不同金属改性对活性自由基的影响,对比分析产物产率、有机相元素组成及理化特性,并对催化剂稳定性进行表征。

1 材料和方法

1.1 试验材料

采用的生物质原料为油菜籽壳,收集于江苏省

盐城市郊区某农场。采用的塑料为线性低密度聚乙烯(Linear low density polyethylene, LLDPE),购于上海 LINGS 公司。将两者全部粉碎至粒径 0.1~1.0 mm 细小颗粒试样,采用 EA1112A 型元素分析仪对试样进行元素组成分析。分析结果表明,油菜籽壳由 46.17% 碳、6.08% 氢和 47.52% 氧元素组成,而 LLDPE 由 86.02% 碳、13.89% 氢和 0.09% 氧元素组成。经计算,油菜籽壳的有效氢碳比(Effective hydrogen to carbon ratio, (H/C)_{eff})接近于零,表明其热解产物的燃料品质较差。

1.2 催化剂制备与表征

HZSM-5 原粉购置于天津南化催化剂厂,硅铝物质的量比为 50。采用浸渍法制备改性催化剂:将 HZSM-5 于 550℃ 空气中煅烧 2 h 后,分别将一定质量的 RuCl₃·H₂O、TiCl₃·4H₂O 和 SnCl₂·2H₂O 溶解在去离子水中,并将一定质量的催化剂原粉分别添加到溶液中。金属占 HZSM-5 质量分数控制在 5% 左右。浸渍 12 h 后,将改性催化剂于 110℃ 干燥 12 h,再于 550℃ 空气中煅烧 4 h 后制备完成。将原粉和改性催化剂分别命名为 HZ5、RuHZ5、TiHZ5 和 SnHZ5。

采用 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪表征催化剂晶相结构,以 CuKα(波长 λ = 0.154 06 nm)为辐射源,管压为 40 kV,管流为 30 mA,扫描速度为 5(°)/min,衍射角 2θ 范围为 5°~80°。采用 Finesorb-3010 型氨程序升温脱附(NH₃ temperature-programmed desorption, NH₃-TPD)分析仪表征催化剂酸性分布:将样品装入石英管中,在氦气(He)中加热至 300℃,活化 1 h 后,冷却至 100℃,吸附氨气(NH₃) 1 h 后切换至氩气(Ar)吹扫。除去过量 NH₃直至检测器基线稳定,然后以 10℃/min 加热到 600℃。采用 Micromeritics ASAP 2460 型分析仪测量催化剂比表面性质:将样品装入试管中,加热至 280℃,在预处理器上真空处理 2 h,冷却至室温(20℃)后,于 -196℃ 进行氮气(N₂)吸附和脱附试验,通过密度泛函理论(Density functional theory, DFT)获得比表面积 S_{DFT}和孔容 V_{DFT},并根据 t-plot 法分析微孔数据,包括微孔比表面积 S_{micro}、微孔孔容 V_{micro}、平均孔宽和吸附能。

1.3 试验装置和过程

试验系统主要由微波反应器、热电偶、真空表、催化反应器、电学测量设备(等离子电源、示波器和电容器等)、光纤光谱仪、电加热套管、冷阱、液体收集器、控制阀、稳压筒、过滤器和真空泵等组成,如图 1 所示。

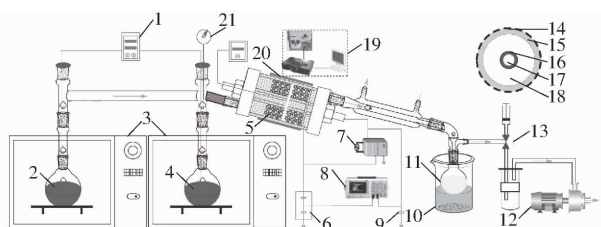


图 1 生物质和塑料热挥发物共同提质试验系统

Fig. 1 Experimental system for co-upgrading of biomass and plastic pyrolysis volatiles

1. 热电偶 2. 塑料与吸波剂混合物 3. 微波反应器 4. 生物质与吸波剂混合物 5. 催化剂 6. 电容分压器 7. 等离子电源
8. 数字示波器 9. 监控电容器 10. 冷阱 11. 集油瓶 12. 真空泵 13. 气体收集控制阀 14. 低压电极 15. 石英管 16. 高压电极 17. 中空孔道 18. 放电间隙 19. 光谱系统 20. 电加热套 21. 真空表

当微波功率为 492.5 W, 体系压力为 16.4 kPa, 吸波剂与生物质质量比为 0.49 时, 生物质热解可以得到较高的有机相产率^[15]; 而对于塑料热解, 采用的微波功率为 500 W, 体系压力为 16.4 kPa, 吸波剂与塑料质量比为 0.50。热解反应器为石英材质, 采用脉宽调制解调控制器使微波反应器每 30 s 关闭 1 次以避免过度加热。通过 K 型高温热电偶(布置于由氧化镁填充的石英鞘壳中)及真空表来测量和监测热解温度和真空压力。生物质和塑料热解气共同进入催化反应器。催化反应器外侧石英介质表面包裹 200 目铜网作为低压电极。中心高压电极采用一端封闭的不锈钢中空管, 其内孔用于布置测温电偶。反应器轴向长度为 100 mm, 放电区长度和放电间隙分别为 50 mm 和 10 mm。等离子电源使用 220 V 交流电, 其最大输出功率为 800 W, 电压为 10 kV, 频率为 50 kHz。数字示波器用于实时检测电源电压的变化, 以便及时调整放电频率, 防止较大波动。将催化剂置于放电区中, 催化剂层的长度为 30 mm。可通过电加热套加热反应器, 使催化温度达到 400℃。此外, 在催化剂层中间布置石英晶片以形成径向光路, 方便布置光纤光谱仪。

系统密封后, 利用真空泵将体系内部抽真空至 16.4 kPa, 接通电加热套将催化剂加热至 400℃^[16]。然后按照上述条件分别开始生物质热解与塑料热解反应, 同时, 加载等离子电源进行放电, 放电功率为 500 W、输出电流为 30 mA。混合热解气经提质后, 进入冷却温度为 0℃ 的冷阱, 同时管路采用 3~5℃ 的循环冷却水进行冷却, 从而在集油瓶中形成液相产物, 不可凝气体经真空泵抽出。最后, 将液相和固相产物分离并称量, 分别计算液相和固相产率, 并根据质量平衡法计算气相产率。为了便于分析, 将采用 HZ5、RuHZ5、TiHZ5 和 SnHZ5 获得的液体产物

分别记为 LP(0)、LP(Ru)、LP(Ti) 和 LP(Sn)。此外, 对使用后催化剂进行取样, 并分别记为 HZ5(s)、RuHZ5(s)、TiHZ5(s) 和 SnHZ5(s)。

1.4 产物分析

采用海洋光学 USB4000 型光纤光谱仪配合 DH-2000 型氘卤素复合光源组成的光学发射光谱(Optical emission spectroscopy, OES)分析反应中形成的活性自由基, 分析范围为 350~1 050 nm。

采用卡尔费休法检测液相中含水率; 采用 EA1112A 型元素分析仪检测有机相元素组成, 并计算 $(H/C)_{\text{eff}}$ 和高位热值(Higher heating value, HHV)^[17]。采用 Thermo Trace DSQ II 型气相色谱-质谱联用(Gas chromatograph/mass spectroscopy, GC-MS)检测有机相的化学组成。采用的色谱柱型号为 CH-953275 TurboFlow XL Column C18-P, 载气为 He(99.999%), 流量 1 mL/min, 进样口温度 250℃, 进样量 1 μL, 离子源温度为 250℃, 传输线温度为 250℃, 电离模式为 EI, 电离能为 70 eV, 质量扫描范围为 30~500(质荷比), 扫描时间为 1 s, 溶剂(二氯甲烷)延迟时间 3 min。升温程序: 30℃ 保持 2 min, 然后以 15℃/min 升至 100℃, 再以 10℃/min 升至 250℃, 并在 250℃ 保持 3 min。

1.5 催化剂稳定性表征

采用 Mettler Toledo 2 型热重分析仪(Thermogravimetric analyzer, TGA)表征催化剂使用后的结焦量。载气为空气, 流速为 50 mL/min, 以 10℃/min 将试样从 40℃ 升温至 800℃, 记录热重(Thermogravimetric, TG)曲线。

2 结果与讨论

2.1 改性催化剂表征

催化剂的 XRD 衍射谱如图 2 所示。由图 2 可见, 各催化剂的 HZSM-5 典型衍射峰($2\theta = 7.96^\circ$ 、 8.83° 、 23.18° 、 23.99° 、 24.45° (粉末衍射标准联合会(Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS): 粉末衍射文件(Powder diffraction file, PDF) 44-0003))均显著, 但改性催化剂的峰强度有不同程度降低。

在 Ru/HZSM-5 上, 检测到 RuO_2 (JCPDS: PDF 43-1027) 和 Ru_2Al_3 (JCPDS: PDF 19-0046), 表明可能有少量 Ru 与骨架铝发生键合。在 Ti/HZSM-5 上, 检测到 TiO_2 (JCPDS: PDF 48-1278)、 Ti_2O_3 (JCPDS: PDF 10-0063) 和 Ti_3O_5 (JCPDS: PDF 09-0309)。而在 Sn/HZSM-5 上, 检测到 SnO_2 (JCPDS: PDF 41-1445)。

由催化剂 NH_3 -TPD 脱附曲线进行酸性定量的

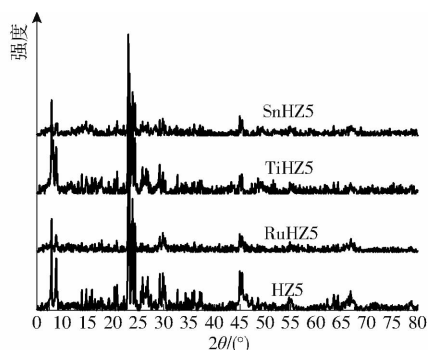


图 2 催化剂 XRD 衍射谱

Fig. 2 XRD patterns of catalysts

分析结果列于表 1 中。由表 1 可见,金属改性降低了酸位总量,且峰值向低温侧偏移,归因于金属物种与沸石质子的交换。HZ5 曲线上有两个脱附峰: α_1 (150 ~ 250°C) 代表弱酸位, α_3 (300 ~ 475°C) 代表强酸位。Ru 改性后,弱酸位明显减少,主要因为非骨架铝的减少;而强酸位增加,由 α_2 和 α_3 两峰组成,表明 Ru 改性物种增加了强酸位类型。Ti 改性会使 Brønsted 酸位增加^[18],进而造成强酸位的增加,而弱酸位的减少则相对适度;同时,在 211°C 附近出现新的中等强度酸位脱附峰(α_2),这与钛物种形成的 Lewis 酸位有关^[19]。Sn 改性后,弱酸位减少,而强酸位增加,但变化程度相对适中。因为 Sn 和 Al 之间可能存在配位关系,会使弱酸变强,而峰值向低温侧偏移主要是由形成的 Lewis 酸位引起^[20]。

表 1 催化剂的酸性定量结果

Tab. 1 催化剂	Quantitative results of catalyst acid $\mu\text{mol/g}$		
	质量摩尔浓度		
	α_1	α_2	α_3
HZ5	317 (187°C)		53 (414°C)
RuHZ5	56 (152°C)	92 (375°C)	78 (403°C)
TiHZ5	42 (179°C)	105 (211°C)	200 (396°C)
SnHZ5	189 (170°C)		111 (360°C)

催化剂的表面和孔隙性质见表 2。由表 2 可见,金属改性导致催化剂比表面积和孔容均降低。相关研究表明,在较高金属负载(5.0% 以上)条件下,金属物种会团聚并阻塞孔道^[21]。不同改性金属引起的数据差异与两个因素有关:金属物质的量和原子半径;与催化剂骨架的嵌合或键合。具体而言,引入的 Sn 物质的量较少,而原子半径与另外两种金属原子相当,进而使催化剂比表面积和孔容下降较少;而 Ru 和骨架 Al 的键合会使部分骨架结构被破坏,从而导致比表面积和孔容降低。从吸附能变化角度,Ru 和 Sn 改性降低了催化剂的吸附能,而 Ti 改性使吸附能明显升高。

表 2 催化剂表面和孔隙性质

Tab. 2 Surface and pore properties of catalysts

催化剂	$S_{\text{DFT}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{DFT}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	微孔数据			吸附能/ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
			$S_{\text{micro}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔宽/nm	
HZ5	437.149	0.228	324.183	0.115	0.981	26.512
RuHZ5	304.998	0.188	230.490	0.082	1.019	25.504
TiHZ5	320.313	0.186	230.226	0.082	0.911	28.555
SnHZ5	364.046	0.135	281.279	0.100	1.043	24.923

2.2 OES 结果分析

不同金属改性对活性自由基的影响如图 3 所示。由图 3 可见,从可见光到近红外波段均检测到发射线,位于 431 nm 处的发射线主要由 CH 自由基引起,于 516 nm 和 590 nm 处检测到 C_2 和 C 自由基,于 486 nm 和 656 nm 处分别检测到 H_β 和 H_α 原子自由基,而于 777 nm 和 844 nm 处检测到高活性 O 原子自由基^[22]。一般而言,发射线强度越大,表示某一时刻自由基数量越多,能够反映金属对反应物激励活化的能力。

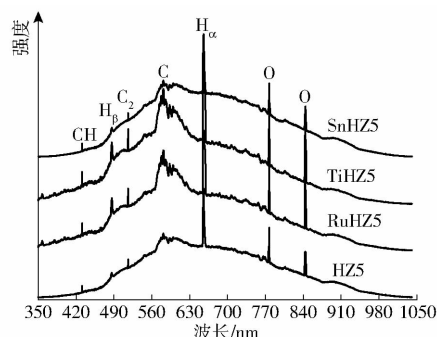


图 3 使用不同催化剂对活性自由基的影响

Fig. 3 Effects of using different catalysts on active radicals

与使用 HZ5 相比,使用 SnHZ5 对自由基的发射线强度影响不大,甚至强度还有所减弱。由于 Sn 键合结构相对稳定,且改性物种与 NTP 的协同作用较弱,难以有效激励解离反应物。同时,改性物种遮掩了部分酸性位,削弱了酸性位与 NTP 之间的协同作用。当使用 RuHZ5 和 TiHZ5 时,大多数活性自由基的发射谱线强度增大。两种改性物种均引入了低价态金属,低价态倾向于失去电子并被进一步氧化,从而消耗生物质热解气中的 O 自由基,从而促进 NTP 诱导的 O 自由基生成反应,加速去除生物质热解气中氧元素,O 自由基的增加将促进混合热解中有机化合物的断链和分解(尤其是键能较低的烯烃双键),从而倾向于产生更多的 C、H 和 CH 自由基。此外,NTP 中高能电子会还原被氧化的金属,从而使低价态金属处于氧化-还原的动态过程中,从而促进了反应物的活化解离。由于 Ru 改性物种中只有少

量 Ru 处于低价态,但受限于 Al—O 键,很难实现有效的价态变化。相比之下, TiHZ5 对催化反应中活性自由基的生成具有更强的促进作用。

2.3 产物产率与理化特性

使用不同催化剂时产物产率、含水率和有机相理化性质列于表 3 中。由表 3 可见, Ru 和 Ti 改性将液相产率从 61.43% 分别提高至 62.91% 和 67.76%, 并将含水率从 20.02% 分别降低至 17.82% 和 13.33%。因此, 有机相产率从 49.13% 分别增加到 51.70% 和 58.73%, 表明提质效果明显, 更多气相产物得到有效整合转化。由于 Ti 改性物种与 NTP 之间较强的协同作用, TiHZ5 表现出更明显的提质效能。文献 [23] 使用同位素追踪法研究了甲醇和生物质热解气共提质(以 HZSM-5 为催化剂), 发现在两种原料催化转化过程中碳和氢是共用的, 可通过与较高 (H/C)_{eff} 原料共催化以提质生物质热解气。本研究在金属改性物种和 NTP 协同作用的基础上, 首次证明混合热解气整合有助于显著提升有机相产率。Sn 改性将液相产率从 61.43% 降低至 59.10%, 而将含水率从 20.02% 增加至 20.48%, 表明 Sn 改性物种与 NTP 之间的协同作用较弱, 且 Sn 改性后酸性位的变化抑制催化提质

效果的提升。这与传统提质方法相似, 以牺牲有机相产率来提升理化性质。

对有机相产物进行元素组成分析, 并进一步计算得到 (H/C)_{eff} 和 HHV, 结果如表 3 所示。由表 3 可见, Ru 和 Ti 改性将 (H/C)_{eff} 从 1.28 分别降低至 1.21 和 1.13, 表明塑料和生物质热解气之间的整合作用增强, 改性催化剂对芳香烃的选择性提高, 导致 (H/C)_{eff} 明显降低。Sn 改性将 (H/C)_{eff} 从 1.28 升高至 1.30, 表明 Sn 改性物种与 NTP 之间较弱的协同作用, 导致混合热解气整合作用有限, 有机相产物中有较大的烯烃存在。所有金属改性均会提高有机相 HHV, 其中, Ti 改性使有机相 HHV 达到较高值 38.73 MJ/kg。因此, 采用塑料热解气对生物质热解气进行间接加氢, 并不能提高有机相产物的相对氢含量, 但明显降低的氧含量有利于提高热值。当考虑有机相产率时, TiHZ5 与 NTP 协同作用具有更好的提升效果。向日葵和水稻秸秆与低密度聚乙烯共热解时能够获得 57.17% 和 58.96% 液相产物, 但引入催化剂后产率将明显降低^[24]。使用金属(钴、镍、锌和铁)改性 HZSM-5 催化提质麦秸秆和聚苯乙烯混合热解气, 液相产率为 49% ~ 55%, 而有机相产率仅有 36% ~ 39%^[25]。

表 3 使用不同催化剂时的产物产率、液相含水率和有机相性质

Tab.3 Product yields, liquid moistures and organic properties by using different catalysts

催化剂	液相产率/%	固相产率/%	气相产率/%	含水率/%	有机相物化性质				
					C 质量 分数/%	H 质量 分数/%	O 质量 分数/%	(H/C) _{eff}	HHV/ (MJ·kg ⁻¹)
HZ5	61.43	10.73	27.84	20.02	71.95	9.95	18.10	1.28	34.97
RuHZ5	62.91	10.68	26.41	17.82	77.77	9.45	12.78	1.21	36.96
TiHZ5	67.76	10.66	21.58	13.33	83.39	8.85	7.76	1.13	38.73
SnHZ5	59.10	10.72	30.18	20.48	73.76	10.01	16.23	1.30	35.86

2.4 有机相组成分析

有机相组成和烃类碳数分布如图 4 所示。可将有机相组成为含氧有机物、轻质脂肪烃 (Light aliphatic hydrocarbons, LAHs)、单环芳香烃 (Monocyclic aromatic hydrocarbons, MAHs) 和多环芳香烃 (Polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs)。根据汽油 (C4 ~ C12) 和柴油 (C10 ~ C22) 的碳数分布, 将有机相中检测到的烃类碳数分为 C7 ~ C9、C10 ~ C12 和 C13 ~ C18 共 3 个区域。由图 4 可见, Ru、Ti 和 Sn 改性使含氧有机物相对含量从 31.17% 分别降至 16.84%、12.45% 和 27.09%, 使芳香烃的相对含量从 23.38% 分别升高至 48.90%、72.14% 和 35.66%, 升幅分别为 109.15%、208.55% 和 52.52%。其中, TiHZ5 催化生成较多的 MAHs, 相对含量为 64.19%。采用 Ru 和 Ti 改性使 C10 ~ C12

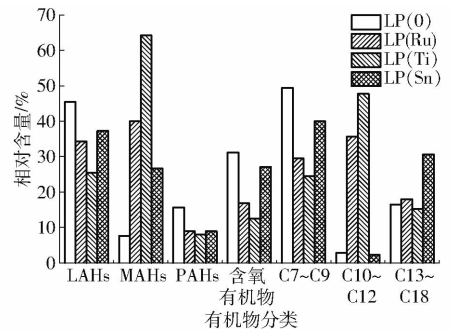


图 4 有机相组成和烃类碳数分布

Fig.4 Composition of organic phases and carbon number distribution of hydrocarbons

范围内的烃相对含量从 2.85% 分别增加到 35.68% 和 47.74%, 表明生物质和塑料热解气的整合作用增强。RuHZ5 和 TiHZ5 对芳香烃选择性增强主要由于: 改性调整了催化剂原有酸性分布, 增加了强酸

位(通常为 B 酸位),有利于提高芳构化过程中的裂解、低聚和环化;弱酸位(通常为 L 酸位)减少阻碍了正常的芳构化过程,但 Ru、Ti 改性物种与 NTP 间的协同作用可以弥补这一点。NTP 协同可以解离更多的反应物,产生更多活性自由基(包括 H 自由基),体现在 OES 分析结果中更强的活性自由基发射线强度,可以有效减轻 L 酸位的负担。此外,NTP 协同作用可以将能量直接输入以解离利用一些小分子物质,如 H_2O 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 等,而这类小分子物质在常规条件下无法被利用。对于 TiHZ5, Ti 改性使催化剂酸位调整的比例更加适合芳构化反应, Ti 改性物种与 NTP 之间存在较为显著的协同作用,这一方面得益于改性所引入的低价态钛氧化物,另一方面,较高价态且较小半径的 Ti 离子具有较强极化能力,可有效提高吸附性能,使更多物质参与反应。而 Sn 改性对催化剂酸位的调整作用相对较弱,并且 Sn 改性物种与 NTP 之间的协同作用较弱,导致对烃类含量的提高和组成的改善均不明显。

有机化合物的 $(H/C)_{eff}$ 分布结果如图 5 所示。生物质热解产物的 $(H/C)_{eff}$ 为 0.3 ~ 0.5, 而塑料热解产物的 $(H/C)_{eff}$ 约为 2.0。若生物质和塑料热解产物在共提质过程中能够有效整合,原生物质热解所得有机相的相对氢含量将升高。由图 5 可见, LP(0) 中有机物 $(H/C)_{eff}$ 分布相对均匀,在 1.76 ~ 2.00 范围内的有机物相对含量较高,表明塑料热解气和生物质热解气的整合作用较弱,有机相中存在一定量的烯烃产物。采用 RuHZ5 催化减少了 1.51 ~ 1.75 和 1.76 ~ 2.00 范围内的有机产物,使 0.76 ~ 1.00 范围内的产物相对含量从 9.34% 增至 36.35%, 并使 1.26 ~ 1.50 范围内的产物相对含量从 0.92% 增至 4.35%, 表明塑料与生物质热解气整合作用增强。采用 TiHZ5 使整合作用进一步增强, $(H/C)_{eff}$ 在 0.76 ~ 1.00 和 1.01 ~ 1.25 范围内的产物相对含量分别从 9.34% 和 21.96% 增至 43.61% 和 30.93%。而当采用 SnHZ5 进行催化时,产物的 $(H/C)_{eff}$ 分布与 LP(0) 接近,表明提质整合塑料与生物质热解气的作用相对较弱。

2.5 结焦催化剂分析

结焦催化剂的 TG 曲线如图 6 所示。由图 6 可见,结焦催化剂的失重过程可以分为 3 个阶段: 250℃ 以下少量失重过程为第 1 阶段,主要由水分等小分子物质的挥发引起;第 2 阶段为 250 ~ 700℃ 的

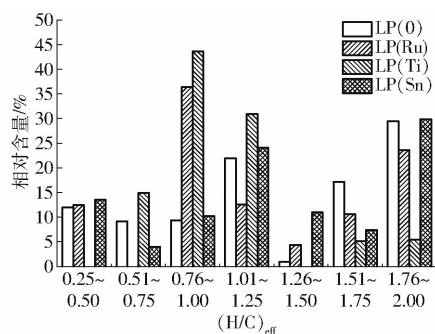


图 5 有机物的 $(H/C)_{eff}$ 分布

Fig. 5 $(H/C)_{eff}$ distribution of organics

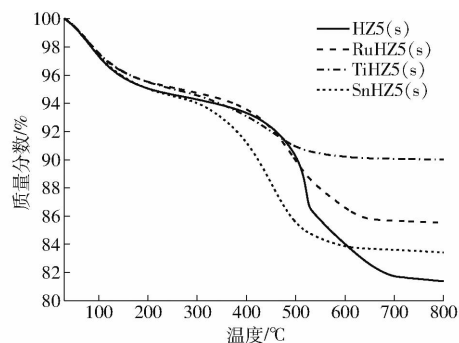


图 6 结焦催化剂的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of coked catalysts

主失重阶段,主要由焦炭及其前驱物的氧化分解引起;700℃ 以上的缓慢稳定过程为第 3 阶段。当温度达到 800℃ 时, HZ5 (s)、RuHZ5 (s)、TiHZ5 (s) 和 SnHZ5 (s) 的总质量损失率分别为 18.62%、14.47%、10.00% 和 16.58%, 其中,在第 2 阶段的质量损失率(结焦率)分别为 12.88%、9.44%、4.95% 和 10.91%。因此, TiHZ5 稳定性较高, RuHZ5 稳定性次之, SnHZ5 稳定性较差。

3 结论

(1) Ru 和 Ti 改性可以显著促进反应过程中活性原子自由基的生成,氢转移过程得到明显加强,并使更多的反应物解离到相同的自由基尺度。

(2) Ti 改性成分与 NTP 之间较明显的协同作用有助于整合生物质和塑料热解气,有机相产率和 HHV 分别达到 58.73% 和 38.73 MJ/kg,有机相中 MAHs 相对含量达到 64.19%。

(3) HZ5 与 Ru、Ti 和 Sn 改性催化剂的结焦率分别为 12.88%、9.44%、4.95% 和 10.91%, Ti 改性使催化剂获得较高的稳定性,而 Sn 改性催化剂的稳定性较低。

参 考 文 献

- [1] GHORBANNEZHAD P, PARK S, ONWUDILI J A. Co-pyrolysis of biomass and plastic waste over zeolite- and sodium-based catalysts for enhanced yields of hydrocarbon products [J]. Waste Management, 2020, 102: 909 - 918.

- [2] WANG Z W, RURRA K G, LEI T Z, et al. Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals: a review [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2021, 84: 100899.
- [3] KIM Y M, JAE J, KIM B S, et al. Catalytic co-pyrolysis of torrefied yellow poplar and high-density polyethylene using microporous HZSM-5 and mesoporous Al-MCM-41 catalysts [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 149: 966-973.
- [4] DING K, ZHONG Z P, WANG J, et al. Improving hydrocarbon yield from catalytic fast co-pyrolysis of hemicellulose and plastic in the dual-catalyst bed of CaO and HZSM-5 [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 261: 86-92.
- [5] ZHOU Z Y, CHEN X M, WANG Y Z, et al. Online photoionization mass spectrometric evaluation of catalytic co-pyrolysis of cellulose and polyethylene over HZSM-5 [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 275(2): 130-137.
- [6] GALADIMA A, MURAZA O. In situ fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production: a review [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 105: 338-354.
- [7] MOHABEER C, REYES L, ABDELOUAHED L, et al. Investigating catalytic de-oxygenation of cellulose, xylan and lignin bio-oils using HZSM-5 and Fe-HZSM-5 [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 137(43): 118-127.
- [8] DAHL M, KOLBOE S. On the reaction mechanism for propene formation in the MTO reaction over SAPO-34 [J]. *Catalysis Letters*, 1993, 20(3): 329-336.
- [9] CHATTOPADHYAY J, PATHAK T S, SRIVASTAVA R, et al. Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE (high density polyethylene), PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate)) and product analysis [J]. *Energy*, 2016, 103(12): 513-521.
- [10] ZHENG X M, YU Q Q, WANG H, et al. Cold plasma catalytic reaction [J]. *Science China Chemistry*, 2014, 44(12): 1923-1930.
- [11] OUEDRAOGO A S, BHOI P R. Recent progress of metals supported catalysts for hydrodeoxygenation of biomass derived pyrolysis oil [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 253: 119957.
- [12] DONG C L, WANG H T, DU H C, et al. Ru/HZSM-5 as an efficient and recyclable catalyst for reductive amination of furfural to furfurylamine [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 482: 110755.
- [13] HOU X, QIU Y, YUAN E X, et al. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ promotion on HZSM-5 for catalytic cracking of paraffin [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2017, 537: 12-23.
- [14] WANG F, XIAO W Y, GUO L J, et al. Enhanced performance of glycerol to aromatics over Sn-containing HZSM-5 zeolites [J]. *RSC Advance*, 2016, 6(49): 42984-42993.
- [15] 樊永胜, 侯光喜, 熊永莲, 等. 复合吸波剂 TiC/SiC 诱导微波热解生物质试验研究[J/OL]. *农业机械学报*, 2020, 51(5): 331-338.
FAN Yongsheng, HOU Guangxi, XIONG Yonglian, et al. Experiment on microwave pyrolysis of biomass induced by compound absorber[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2020, 51(5): 331-338. http://www.jcsam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20200536&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2020.05.036. (in Chinese)
- [16] FAN Y S, XIONG Y L, ZHU L, et al. Comparison of the one-step and two-step plasma-catalytic upgrading of biomass pyrolysis volatiles to bio-fuel [J]. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 2019, 135: 53-62.
- [17] CHANNIWALA S, PARIKH P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels [J]. *Fuel*, 2002, 81(8): 1051-1063.
- [18] FAN Y S, ZHAO W D, SHAO S S, et al. Promotion of the vapors from biomass vacuum pyrolysis for biofuels under non-thermal plasma synergistic catalysis (NPSC) system [J]. *Energy*, 2018, 142: 462-472.
- [19] EL-MALKI M, VAN SANTEN R A, SACHTLER W M H. Introduction of Zn, Ga, and Fe into HZSM-5 cavities by sublimation: identification of acid sites [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 1999, 103(22): 4611-4622.
- [20] ZHU Z G, XU H, JIANG J G, et al. Sn-Beta zeolite derived from a precursor synthesized via an organotemplate-free route as efficient Lewis acid catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 556: 52-63.
- [21] LIU T L, CAO J P, ZHAO X Y, et al. In situ upgrading of Shengli lignite pyrolysis vapors over metal-loaded HZSM-5 catalyst [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 160: 19-26.
- [22] FAN Y S, ZHU M F, JIN L Z, et al. Catalytic upgrading of biomass-derived vapors to bio-fuels via modified HZSM-5 coupled with DBD: effects of different titanium sources [J]. *Renewable Energy*, 2020, 157: 100-115.
- [23] ZHANG H Y, CARLSON T R, XIAO R, et al. Catalytic fast pyrolysis of wood and alcohol mixtures in a fluidized bed reactor [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(1): 98-110.
- [24] YANG J X, RIZKIANA J, WIDAYATNO W B, et al. Fast co-pyrolysis of low density polyethylene and biomass residue for oil production [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 120: 422-429.
- [25] RAZZAQ M, ZEESHAN M, QAISAR S, et al. Investigating use of metal-modified HZSM-5 catalyst to upgrade liquid yield in co-pyrolysis of wheat straw and polystyrene [J]. *Fuel*, 2019, 257: 116119.