doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2026.09.035

炭基双金属催化剂对松木催化热解生物油酚类组分的影响研究

刘　鹏　张德俐　盛玉婉　段晓宁　王　芳　易维明
（山东理工大学农业工程与食品科学学院，淄博 255000）

摘要：富酚生物油为高附加值化学品的重要来源，具有广泛的应用前景。为了提高催化热解所得生物油中酚类物质的相对含量，以松木为原料，通过制备炭基双金属催化剂进行催化热解，选取了催化剂类型、热解温度、松木与催化剂比例以及双金属负载比例为实验变量，探讨炭基双金属催化剂上酚类物质生成机理。实验结果表明，松木热解所得酚类物质相对含量从 14.61% 提高到 69.42% ~83.32%。通过不同工况研究发现，松木催化热解制备酚类的最优条件为：催化剂类型为 Fe－Cu 催化剂，热解温度为 550℃，生物质与催化剂质量比为 1∶1，双金属负载比为 5∶5，此时酚类物质的相对含量为 83.32%。经过金属改性后的催化剂比表面积都有大幅度提高，有利于负载更多的活性位点参与反应；经过改性后，Fe 成功负载到了碳载体上并且经过煅烧不同金属以合金的形式存在；单金属催化剂表面的颗粒更加聚集，相比之下，双金属催化剂表面的分散性得到提升，有利于催化反应的进行。铜负载在碳载体上转化形成了 CuFe/Cu/CuO 混合价态异质结构，提高了催化剂的催化性能，促进热解中间体通过脱氧和重组反应生成酚类物质。

关键词：生物质；富酚生物油；炭基双金属；催化热解；协同作用
中图分类号：TK6　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：1000-1298(2026)09-0366-09　　**OSID**：

Effect of Carbon-based Bimetallic Catalysts on Phenolic Components in Bio-oil from Pine Sawdust Catalytic Pyrolysis

LIU Peng　ZHANG Deli　SHENG Yuwan　DUAN Xiaoning　WANG Fang　YI Weiming
(*School of Agricultural Engineering and Food Science*, *Shandong University of Technology*, *Zibo* 255000, *China*)

Abstract: Phenol-rich bio-oils served as an important source of high value-added chemicals and held great potential for a wide range of industrial applications. In order to improve the relative content of phenolic compounds in bio-oil produced from catalytic pyrolysis, pine sawdust was used as the feedstock and prepared carbon-based bimetallic catalyst for catalytic pyrolysis. The catalytic types, pyrolysis temperature, pine sawdust to catalyst ratio and bimetallic loading ratio were selected as experimental variables and the mechanisms of phenolic compound formation over carbon-based bimetallic were investigated. The results showed that the relative content of phenolic compounds in bio-oil was from 14.61% to 69.42% ~83.32%. Studies revealed that the optimal conditions for preparation of phenolics were under Fe－Cu catalyst at 550℃, the biomass-to-catalyst ratio of 1∶1 and bimetallic loading ratio of 5∶5. Under these conditions, the relative content of phenolic compounds in the bio-oil reached 83.32%. The specific surface area of the catalyst significantly increased after metal modification, facilitating the loading of more active sites for enhanced reaction participation. After modification, Fe was successfully anchored onto the carbon carrier, and upon calcination, different metals formed an alloy. The particles on the surface of the monometallic catalyst tended to aggregate more, whereas the bimetallic catalyst exhibited improved dispersion, which was beneficial for catalytic reactions. Cu loaded onto the carbon carrier was transformed into a CuFe/Cu/CuO mixed valence heterostructure, which enhanced the catalytic performance of the catalyst and facilitated the generation of phenolics from pyrolysis intermediates through deoxygenation and rearrangement reactions.

Key words: biomass; phenol-rich bio-oil; carbon-based bimetallic; catalytic pyrolysis; synergistic effect

收稿日期：2025－01－17　修回日期：2025－03－19
基金项目：国家自然科学基金项目(52130610)
作者简介：刘鹏(1999—)，男，硕士生，主要从事农业生物质能源与利用研究，E-mail：2366851525@qq.com
通信作者：易维明(1963—)，教授，博士生导师，主要从事生物质能源与材料技术研究，E-mail：yiweiming@sdut.edu.cn

0　引言

保护环境并确保能源供应的可持续性已经成为各国积极研究的方向[1]。生物质资源广泛分布，作为唯一的含碳可再生资源，在转化为高附加值化学品、燃料及其他能源形式方面备受关注。热解液化已被公认为是将生物质转化为气体、生物炭和生物油的一种前景广阔的技术。其中，生物油中的酚类化合物是重要的平台化合物，具有广阔的应用前景，包括制备药物、印染、合成酚醛树脂、己内酰胺等[2-3]。催化热解液化在提高生物油中酚类化合物含量方面具有巨大潜力。在生物质热解过程中添加催化剂可显著提高酚类化合物的含量[4]。

用于生物质热解液化的催化剂种类繁多，主要包括分子筛催化剂、碱性催化剂、金属氧化物以及炭基催化剂等[5-6]。炭基催化剂具有良好的抗硫和抗积碳的能力并且具有丰富的碱金属组分以及低廉的价格，使其逐渐成为研究的重点[7-8]。在热解过程中添加生物炭作为催化剂可以有效提高酚类物质的含量，文献[9]的研究结果表明，在微波热解过程中生物炭衍生的活性炭可有效促进纤维素向单酚转化。文献[10]发现生物炭能促进不凝性气体和富含愈创木酚生物油的产生，而生物炭衍生的活性炭能显著提高生物油中酚类物质的浓度。采用金属对生物炭进行改性可以提供反应的活性位点，进一步提高催化性能[11]。作为一种过渡金属，铁具有优异的催化活性，在酚类物质的生成过程中发挥着重要的作用。文献[12]指出在共热解过程中，Fe 改性的生物炭促进了生物油中酚类物质的产生。而文献[13]用Fe 改性生物炭微波辅助热解玉米秸秆表明，在最佳条件下，生物油中的酚类化合物相对含量可达 48.26%。研究表明，Fe 系双金属的协同作用可能会进一步提高目标产物的选择性。文献[14]利用 HZM-5 负载 Ni-Cu 进行催化热解，结果表明双金属显著提高了生物油质量，并且比单金属催化剂表现出更好的脱氧效果，有利于芳烃的生产。文献[15]分析了不同 CeO_2/Fe_2O_3 比例双金属催化剂对纤维素气化制氢的影响，结果显示，CeO_2/Fe_2O_3 催化剂在制氢反应中的催化性能明显优于纯 CeO_2 或 Fe_2O_3 催化剂。文献[16]通过炭基催化剂负载 FeNi、FeCo 催化松木进行热解，实验结果表明 Fe 系合金晶体表现出优于 Fe^0 的催化活性，进一步提高了气体产率并促进生物油升级。$Fe_{0.64}Ni_{0.36}$ 纳米颗粒生物炭负载后，烃类产量提高，CoFe 纳米颗粒促进了 H_2 的选择性生产。

已有众多研究证明 Fe 改性生物炭催化剂对酚类的生产有促进作用，而双金属的协同作用可能会进一步提高炭基催化剂对富酚生物油的选择性。因此，本文采用 Fe 与其他过渡金属（Mn、Cu、Cr、Co、Ni）对碳载体进行改性合成炭基双金属催化剂，通过催化热解实验评估其催化性能，分析热解参数对产物分布和酚类组分的影响规律，探究酚类化合物在炭基铁系双金属上的反应机理。旨在为生物质热解液化制备富酚生物油提供一种新的催化策略，以利于生物油的高值化利用。

1　材料与方法

1.1　实验原料

实验所用的松木来自河北省邢台市，经过清洗、干燥、粉碎和筛分后，放入 105℃ 的烘箱中干燥 24 h，选取筛分粒度为 40～60 目的松木作为改性生物炭催化剂制备的碳载体和催化热解的反应物。硝酸以及硝酸盐（硝酸铁、硝酸锰、硝酸铜、硝酸铬、硝酸钴、硝酸镍）购自国药集团化学试剂有限公司。

1.2　催化剂的制备

称取 10 g 松木屑放入 100 mL 超纯水中，在水热反应器中将混合物加热到 260℃，反应器冷却至室温（20℃）后，通过抽滤的方式获得水热炭碳载体，放入烘箱中干燥 24 h。将得到的碳载体与 1 mol/L 的硝酸溶液按照 20 mL/g 的液料比在烧杯中混合，用磁力搅拌器以 500 r/min 的转速搅拌 4 h，过滤后用超纯水冲洗至中性，放入烘箱中干燥 24 h。金属负载比是硝酸盐阳离子与生物炭的质量比，根据金属负载比计算出所使用的硝酸盐质量，将硝酸盐溶于去离子水中，加入碳载体并以 500 r/min 的转速搅拌 4 h。将搅拌后的悬浮液放入烘箱中静置 12 h，然后转移至管式炉中进行煅烧，煅烧温度为 600℃，保温时间为 1 h。催化剂根据负载比命名为 *x*Fe*y*Mn（负载有 *x*% Fe 和 *y*% Mn 的生物炭催化剂），采用同样的方法制备单金属催化剂。因此，本研究中使用的催化剂标记如下：5Fe5Mn、5Fe5Cu、5Fe5Cr、5Fe5Co、5Fe5Ni、10Cu、2Fe8Cu、4Fe6Cu、6Fe4Cu、8Fe2Cu 和 10Fe。

1.3　松木及催化剂的表征

松木的工业分析采用 GB/T 28731—2012《固体生物质燃料工业分析方法》测定，使用马弗炉测定干燥基中的灰分、挥发分和固定碳（含量）；利用元素分析仪（Vario EL cube，德国）测定 C、H、O、N、S 元素含量，其中 O 元素通过差减法的方法获得。

采用 X 射线衍射仪（型号 D8DVANCE）对催化剂进行晶相表征，加速电压为 40 kV，管电流为 40 mA，2θ 的扫描范围为 10°～80°。使用傅里叶变

换红外光谱(型号 Nicolet iS50)对催化剂进行官能团分析,扫描波长为 4 000 ~ 500 cm^{-1}。采用低温 N_2 吸附脱附仪(型号 BSD - PM2)测定催化剂的比表面积、孔体积和孔径分布。使用前对样品进行脱气,采用 BET 方程计算比表面积,用 BJH 法测定孔体积和平均孔径。使用扫描电子显微镜(SEM)对催化剂的表面形貌进行表征。

1.4 催化热解装置与实验流程

催化热解装置如图 1 所示。载气体积分数为 99.99% 的氮气,气体流量由流量计控制,设定为 100 mL/min;热解部分的管式炉有 4 个温区,以确保反应温度一致,反应管由不锈钢管制成,尺寸为 860 mm × 25 mm;生物油收集部分由恒温槽和冷阱组成,恒温槽设定温度为 -10℃,冷却装置为乙二醇。

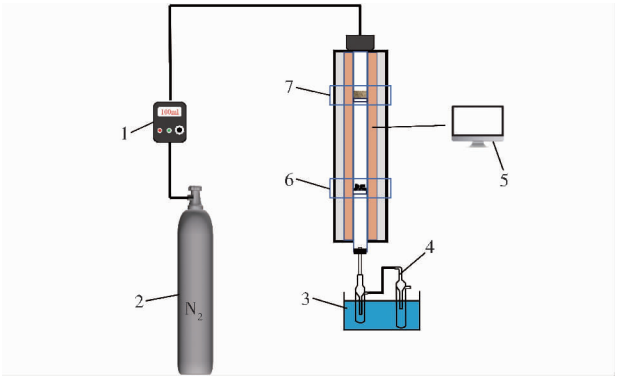

图 1 催化热解装置示意图

Fig. 1 Biomass catalytic pyrolysis reaction system

1. 流量计 2. 气瓶 3. 恒温水浴槽 4. 冷阱 5. 温度控制装置 6. 催化剂 7. 原料

实验前,将 1 g 催化剂放入反应器中,用氮气吹扫反应器以排尽空气,然后以 15℃/min 的升温速率加热至 550℃,将装有 1 g 松木的吊篮放入反应器中保温 10 min,反应完成后收集、称量冷阱中的生物油。因为煅烧温度高于热解温度,所以反应前后催化剂不会发生分解。不可冷凝气体通过差减法获得,每次实验重复 3 次,三相产率公式为

$$W_O = \frac{M_O}{M_{PS}} \times 100\% \tag{1}$$

$$W_S = \frac{M_S}{M_{PS}} \times 100\% \tag{2}$$

$$W_G = (1 - W_O - W_S) \times 100\% \tag{3}$$

式中 W_O——生物油产率

W_S——生物炭产率

W_G——不可冷凝气体产率

M_O——生物油质量

M_S——生物炭质量

M_{PS}——松木质量

1.5 热解生物油组分分析

生物油组分采用 GC - MS(Agilent 5977B/8890)进行分析,色谱条件:DB - 1701 型毛细管柱(60 m × 0.25 mm × 0.25 μm),进样口温度为 280℃,分流比 60∶1。升温程序为 40 ~ 240℃,5℃/min,240℃保温 5 min。质谱条件:离子源 70 eV,230℃,四级杆温度 150℃。NIST. 17 质谱数据库检索。

2 结果与讨论

2.1 热解产物分析

2.1.1 催化剂类型的影响

在热解温度为 550℃,松木与催化剂质量比为 1∶1条件下,考察催化剂类型对热解产物的影响,实验结果如图 2 所示。图 2a 为使用和不使用催化剂的松木热解产物分布图。由于是异位催化,催化剂只对热解蒸汽起作用,因此催化剂是否存在以及催化剂的类型对固体产物的产率影响很小[17]。催化热解和非催化热解实验的生物炭产率均在 22.03% ~ 23.33% 范围内,没有明显差异。与不添加催化剂相比,催化剂的存在促进了气体产物的生成,但降低了液体的产率,由 42.66% 降低至 23.33% ~ 28.33%。这是因为大分子生物油在催化剂的催化作用下发生裂解生成了不可冷凝气体。与单金属催化剂相比,双金属催化剂进一步提高了气体产率,这可能是由于双金属协同催化强度高于单金属。在炭基双金属催化剂中,5Fe5Mn 催化剂的液体产率最高,为

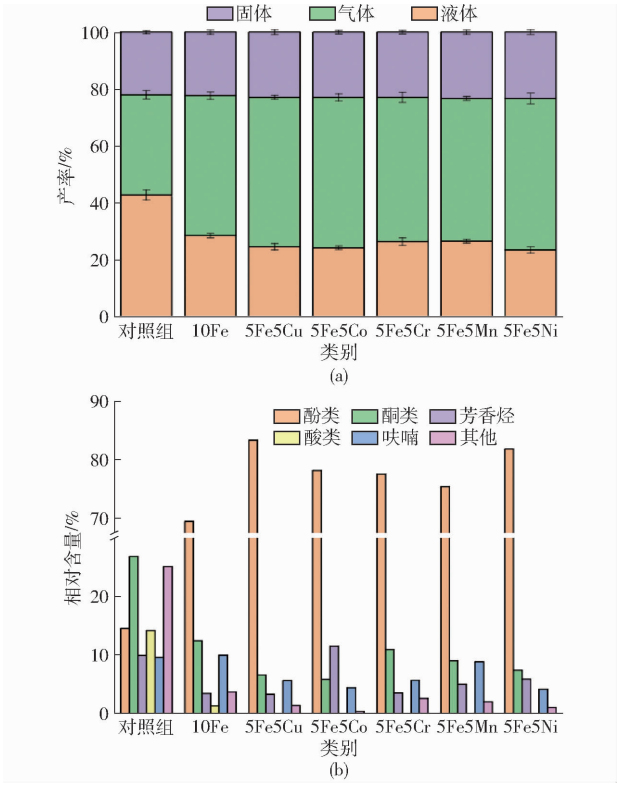

图 2 不同生物炭催化剂与松木的热解结果

Fig. 2 Pyrolysis of pine sawdust with different biochar catalysts

26.39%，其余依次为 5Fe5Cr、5Fe5Cu、5Fe5Co 催化剂，5Fe5Ni 催化剂液体产率最低，仅为 23.33%。

为了进一步阐明金属改性炭基催化剂的作用，在图 2b 中对热解产生的生物油组分进行了比较，生物油分为酚类、酮类、芳香烃、酸类、呋喃和其他。从图中可以看出，非催化热解得到的生物油中主要组分为酮类、酚类、酸类和其他，酮类物质约占总量的 26.84%，而酚类的相对含量仅为 14.51%。添加炭基金属催化剂后生物油组分发生显著变化。总体而言，酮类和呋喃的生成受到抑制，而酸类物质含量显著降低甚至消失，这可能是由于在催化剂的催化作用下发生脱羧反应。同时，对酚类化合物的选择性显著提高，单金属催化剂热解产生的生物油中酚类物质相对含量为 69.42%。这是因为铁的引入提供更多的反应活性位点，促进水解和裂解反应，从而增加了酚类化合物的生成。而炭基双金属催化剂展现出更强的催化效果，酚类物质相对含量可达 75.35% ~83.32%，这表明与单金属催化剂相比，双金属有更好的协同作用。在 5 种炭基双金属催化剂中，5Fe5Cu 催化剂协同效果最好，对酚类物质的选择性最高，此时生物油中酚类物质相对含量为 83.32%，其次为 5Fe5Ni 催化剂，酚类相对含量为 81.79%，而 5Fe5Mn 催化剂效果最差，仅为 75.35%，但催化效果依旧高于单金属催化剂。

综合考虑液体产率以及生物油中酚类物质相对含量，5Fe5Cu 催化剂表现出更好的催化性能，因此被选为进一步的研究对象。通过改变不同金属的负载比例、热解温度以及生物质与催化剂的比例，以酚类物质的最大产率为目标，确定最优反应条件。

2.1.2　双金属负载比例的影响

在热解温度为 550℃，松木与催化剂质量比为 1∶1 条件下，考察不同金属负载比例对热解产物的影响，实验结果如图 3 所示。图 3a 为热解产物分布，总体而言，*x*Fe*y*Cu 对松木的固体产率影响不大，随着 Fe 与 Cu 负载比例的增加，液体产率先降低后升高，而气体产率与之相反，在 Fe 与 Cu 负载比为 5∶5 时，液体产率为 24.44%，此时气体产率为 52.59%。

不同 Fe－Cu 负载比例催化剂的生物油组分如图 3b 所示，其中酚类占主要部分，占总量的 52.55% ~83.32%。随着 Fe－Cu 比例的变化，各组分出现不同的变化趋势。当 Fe 与 Cu 负载比增加时，酮类和芳香烃的相对含量先降低后增加，而酚类的变化趋势与酮类和芳香烃相反，在 Fe 与 Cu 负载比为 5∶5时最高，此时为 83.32%，这表明酚类可以在催化剂的催化作用下生成酮类和芳烃类。酚类物质的选择性如图 3c 所示，随着铁含量的增加（从

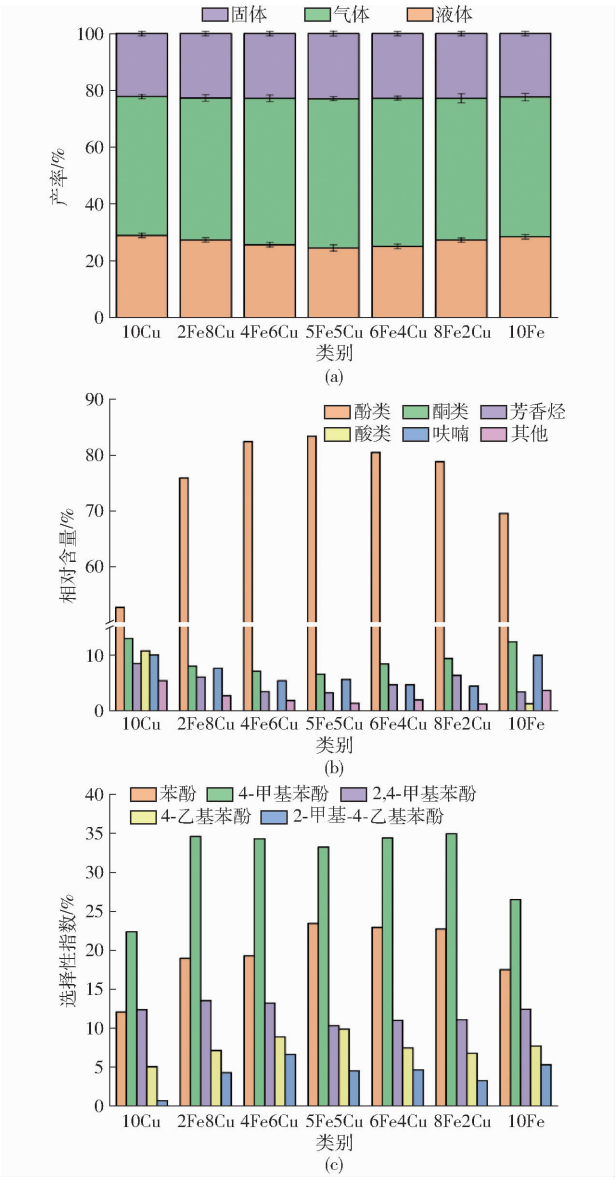

图 3　不同金属负载比例的热解结果

Fig. 3　Pyrolysis with different metal loading ratios

2Fe8Cu 到 8Fe2Cu），苯酚的选择性先增加后降低，在 5Fe5Cu 时达到最高值，约为 23.44%。此时 4-甲基苯酚和 2,4-二甲基苯酚选择性的变化趋势与苯酚相反，说明发生了脱甲基反应。在负载量之和相同的情况下，10Fe、6Fe4Cu、8Fe2Cu 热解产生的生物油中苯酚的选择性高于 4Fe6Cu、2Fe8Cu 和 10Cu，这表明 Fe 比 Cu 有更强的脱甲基能力，可能是因为 Fe^{2+} 是催化剂中关键的活性位点之一，可以在热解过程中与氧化还原物种交换电子，从而促进反应的进行[18]。

2.1.3　热解温度的影响

图 4 展示了在催化剂为 5Fe5Cu，松木与催化剂质量比为 1∶1 条件下，不同热解温度对热解产物的影响。热解温度的升高对固体产率变化不明显，主要影响气体和液体产率。随着温度从 500℃ 升高到 600℃，液体产率从 29.44% 降低到 16.67%，而气体

产率相应地从 46.67% 升高到 63.11%，如图 4a 所示。其原因可能是高温会导致二次反应加剧，促使大分子生物油裂解为不可冷凝气体析出[19]。

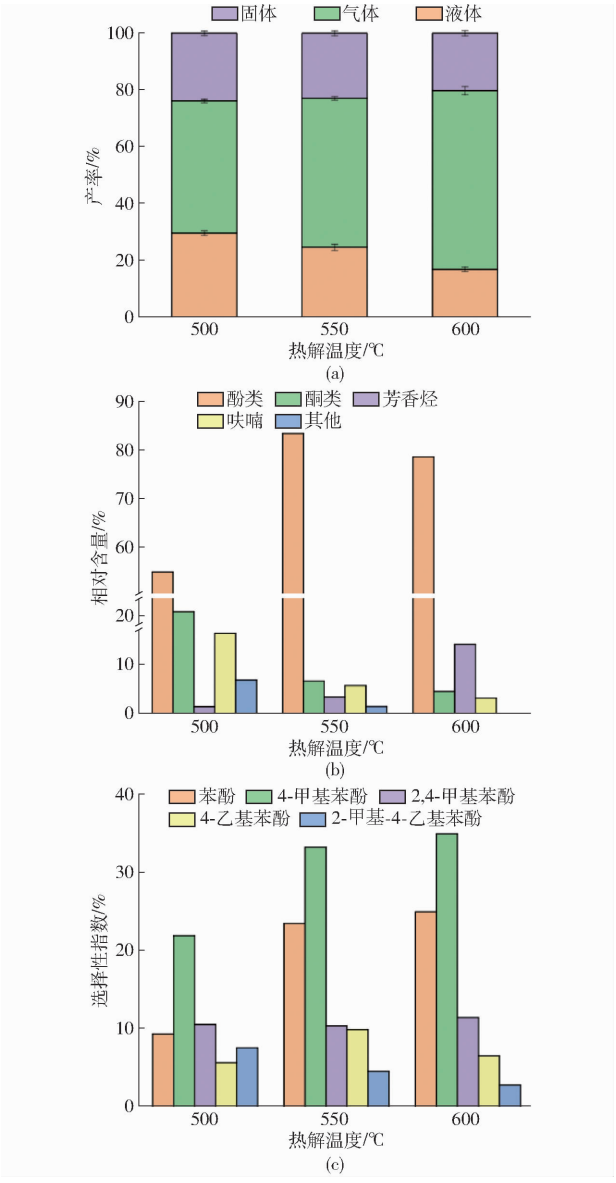

图 4 不同热解温度与松木的热解结果

Fig. 4 Pyrolysis of pine sawdust at different temperatures

图 4b 为热解产生的生物油组分。随着温度的升高，生物油中酮类、呋喃和其他物质的相对含量逐渐降低，可能是由于发生了裂解或重组反应。而芳香烃相对含量由 1.31% 升高到 14.09%，这是因为在高温下生物油中的含氧组分通过脱氧反应生成芳香烃。酚类物质相对含量先增加后减少，在 550℃ 时达到最大值，为 83.32%。在 500℃ 时，酚类物质相对含量较低，只占 54.83%，这是由于催化剂在低温时活性较低，而且低温不利于其传质的进行，松木热解产生的中间体到催化剂表面时间过长，出现结焦，堵塞催化剂孔道，造成催化剂活性进一步降低，从而使得酚类物质相对含量较低[20]。当温度为 600℃ 时，酚类物质相对含量降低，这是由于高温进一步提高了传质能力，可能促进了酚类中间体的进一步裂解，以小分子气体的形式挥发出去[21]，图 4a 中气体产率随温度变化可以很好地验证这点。图 4c 为酚类物质的详细组成，总体而言，4-甲基苯酚占主要部分，其次为苯酚和 2,4-二甲基苯酚。当热解温度从 500℃ 升高到 600℃ 时，5Fe5Cu 对 4-甲基苯酚的选择性指数从 21.89% 上升到 34.93%。而2,4-二甲基苯酚、4-乙基苯酚和 2-甲基-4-乙基苯酚的选择性指数下降，苯酚的选择性指数持续上升，从 9.28% 升高到 24.95%，表明较高的温度促进了脱甲基反应，有利于苯酚的生成[22]。

2.1.4 松木与催化剂比例的影响

在催化剂为 5Fe5Cu，热解温度为 550℃ 的条件下，考察不同松木与催化剂比例对热解产物的影响，实验结果如图 5 所示。随着松木的增加，液体的产率从 21.48% 升高到 30.55%，同时气体产

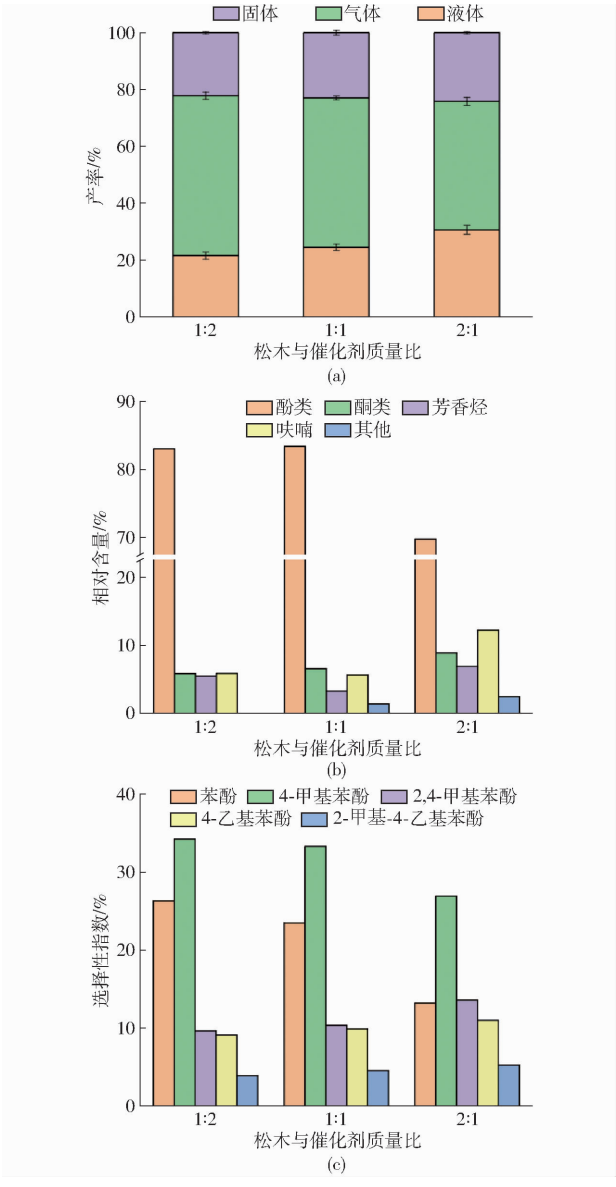

图 5 不同松木与催化剂比例的热解结果

Fig. 5 Pyrolysis with different pine sawdust to catalyst ratios

率从 56.29% 降低到 45.28%。这是由于催化剂的催化性能是一定的，随着原料不断增加，催化效率逐渐下降，进而导致液体产率上升，气体产率下降。

详细的生物油组分如图 5b 所示，当催化剂比例较高（松木与催化剂质量比 1∶2、1∶1）时，催化剂催化性能较好，此时生物油中酚类物质的相对含量较高，说明催化剂促进了生物质的选择性裂解，生成更多的酚类物质。当催化剂比例较低（松木与催化剂质量比 2∶1）时，酮类和呋喃类增加，而酚类物质相对含量降低至 69.74%。这可能是由于原料过多导致催化剂活性位点饱和，脱氧和重排反应不完全，导致部分中间产物积累。而芳香烃在各种比例下相对含量都较低，这可能是因为炭基 Fe 系双金属催化剂主要促进生物质裂解生成酚类，而芳构化能力较弱。在图 5c 中，4-甲基苯酚的选择性指数最高，当生物质与催化剂比例升高时，苯酚的选择性指数从 26.26% 降低到 15.16%，这可能是因为催化性能降低导致脱甲基能力受阻。这与 2,4-二甲基苯酚、4-乙基苯酚以及 2-甲基-4-乙基苯酚选择性指数升高相对应。4-甲基苯酚与 2,4-二甲基苯酚的选择性指数呈相反趋势，这可能是酚羟基具有强烈的电子供给效应，使邻位的甲基更容易受到活性位点的作用，从而更容易被脱除。

2.2　催化剂表征

2.2.1　BET 分析

催化剂的物理结构在决定其催化活性和相关产物方面起着重要作用。BET 分析结果如表 1 所示。碳载体的比表面积为 13.229 6 m^2/g，大部分为介孔。经过硝酸和硝酸盐浸渍后，改性生物炭催化剂的比表面积显著增加至 270.914 0 ~ 371.936 2 m^2/g，孔体积从 0.145 2 cm^3/g 增加到 0.191 9 ~ 0.408 4 cm^3/g，这种可能是因为金属铁附着在生物炭表面，促进了碳结构的塌陷和额外缺陷的形成[23]。但孔径大幅降低，原因可能是金属离子引入后形成了化合物造成孔道堵塞，从而导致孔径减小。与单金属催化剂相比，炭基双金属催化剂的比表面积、孔容和平均孔径都有所降低，这可能是在双金属催化剂中，两种金属会形成合金，聚集成更大颗粒堵塞孔道，从而造成比表面积、孔容和平均孔径降低。微孔可以延长挥发物在催化剂上的停留时间，增加其与含氧官能团和活性金属的接触概率。介孔增强了催化剂的催化性能，因为它能够负载更多的活性金属[24]。由于生物质热解产生的生物油可能含有大量的糖类和酚类低聚物，这些低聚物可能是非常大的分子。大的孔隙率在保留热解反应中的挥发物方面发挥着重要的作用，可以提高催化剂的催化效率[25-26]。通过比较 5 种炭基双金属催化剂，可以发现 5Fe5Cu 催化剂拥有较大的比表面积和孔隙率，可以更好地促进催化反应的进行，这可能是生物油中酚类物质相对含量较高的原因之一。

表 1　炭基催化剂的孔结构参数

Tab.1　Pore structure parameters of carbon-based catalysts

样品	比表面积/（$m^2\cdot g^{-1}$）	总孔容/（$cm^3\cdot g^{-1}$）	微孔孔容/（$cm^3\cdot g^{-1}$）	介孔孔容/（$cm^3\cdot g^{-1}$）	平均孔径/nm
碳载体	13.229 6	0.145 2	0.001 6	0.143 6	43.901 6
10Fe	371.936 2	0.408 4	0.164 1	0.244 3	4.392 2
5Fe5Cu	313.791 9	0.322 5	0.139 0	0.183 5	4.111 0
5Fe5Co	308.447 8	0.288 1	0.137 9	0.150 2	3.736 1
5Fe5Cr	273.205 4	0.255 2	0.115 4	0.139 8	3.736 4
5Fe5Mn	270.914 0	0.191 9	0.123 0	0.068 9	2.833 4
5Fe5Ni	304.332 3	0.263 6	0.139 3	0.124 3	3.464 6

2.2.2　FTIR 分析

生物炭的孔隙结构中存在一些官能团，作为具有催化作用的活性位点，图 6 展示了碳载体以及 6 种生物炭催化剂的傅里叶红外光谱谱图。3 430 cm^{-1} 附近的峰对应于羟基（—OH）的伸缩振动，与碳载体相比，6 种催化剂的羟基峰强度降低，可能是在催化剂煅烧过程中发生脱水反应，碳载体表面的羟基脱除，进而导致羟基峰强度降低。烷基中 C—H 键的不对称振动在 2 849 ~ 2 993 cm^{-1} 处产生特征峰[27]。双金属修饰后 1 658 ~ 1 704 cm^{-1} 处为 C═O 的伸缩振动，生物炭催化剂的 C═O 峰强度降低，可能是因为催化剂在制备过程中经过煅烧，C═O 键断裂生成气体释放。芳环化合物的 C═C 的伸缩振动峰出现在 1 450 ~ 1 517 cm^{-1} 处。1 027 ~ 1 363 cm^{-1} 吸收峰为羧基、酯基或醚基中 C═O、C—O 的伸缩振动。不同生物炭催化剂的谱图整体结构一致，均在 1 530 cm^{-1} 和 550 cm^{-1} 处出现了—NO_2 和 Fe－O，这是因为在催化剂制备过程中经过了硝酸

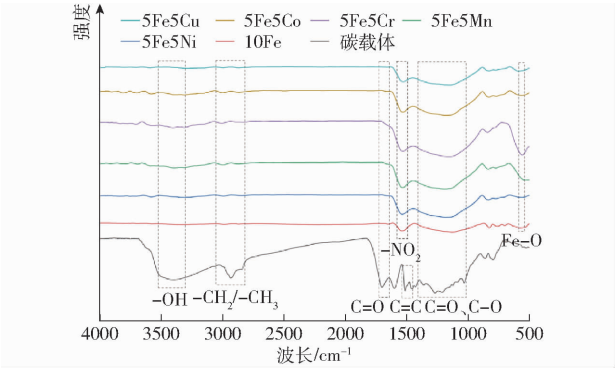

图 6　碳载体和生物炭催化剂的傅里叶红外光谱

Fig.6　FTIR of carbon carrier and biochar catalysts

和铁盐的改性,从而引入了相应的官能团。

2.2.3 XRD 分析

图 7 为碳载体和生物炭催化剂的 XRD 谱图。在碳载体中 20°~30°较宽的衍射峰表明 SiO_2 呈非晶态[28],这是因为在水热过程中生成的碳材料未完全石墨化。在单金属催化剂中出现了 Fe^0 和 FeO 的衍射峰,这是由于碳载体在煅烧过程中产生具有还原性质的气体(如 H_2 和 CO),将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 和 Fe^0[29],并产生氧空位,在碳载体表面引入催化的活性位点,使得酚类物质相对含量有所提升。而在炭基双金属催化剂中,出现了两种金属的合金衍射峰,这是因为在还原过程中,一种金属原子部分代替另一种金属晶格中的原子,形成固溶体并以合金的形式存在。从生物油组分来看,炭基双金属催化剂热解产生的生物油中酚类物质相对含量要高于单金属催化剂,这是因为在炭基双金属催化剂中,两种金属发挥协同作用,从而产生更多的酚类物质。在 5Fe5Cu 催化剂中观察到 $2\theta=44.6°$ 处 Cu-Fe 合金衍射峰,对应于(110)Cu-Fe晶面,在 35.6°处表现出衍射峰,这可归因于 CuO[30]。此外,在 2θ 为 43.3°、50.4°和 74.1°处呈现特征峰,分别对应于铜单质(Cu^0)的(111)、(200)和(220)晶面,这是因为在这 5 种掺杂金属中,Cu 的标准电极电势最高,因此最容易被还原为单质铜。在 5Fe5Cu 催化剂中,Cu/CuO/CuFe 形成混合价态异质结构[31],并通过调节活性位点的电子密度来提高催化活性,表现出比其他炭基双金属催化剂更高的催化性能,并使生物油中酚类物质相对含量进一步提升。

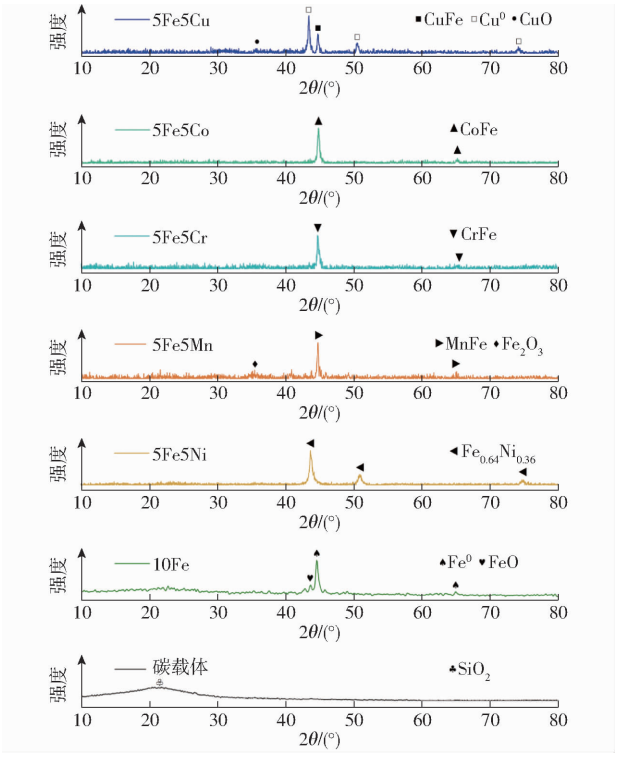

图 7 碳载体和生物炭催化剂的 XRD 谱图

Fig. 7 XRD spectra of carbon carrier and biochar catalysts

2.2.4 SEM 分析

图 8 展示了碳载体与生物炭催化剂的 SEM 图。图 8a~8f 上观察到的不规则颗粒为负载的金属盐,这是因为在还原过程中金属形成的固溶体以合金的形式存在,与 XRD 分析一致。双金属催化剂使不规则颗粒的分散性得到提升,但从整体来看,双金属催化剂之间的微观形貌区别不大,图 8a~8e 支持了这一观点。而单金属 Fe 负载下的催化剂表面不规则颗粒更加密集,并呈现出一定的聚合倾向,这容易在反应过程中造成积碳的积累,不利于催化反应的进行,如图 8f 所示。从图 8g 可以看出,碳载体表面比较光滑,而负载金属的生物炭催化剂表面都出现了不同程度类似于球形的颗粒聚合物,这可能是比表面积较高的原因之一,与 BET 分析一致。

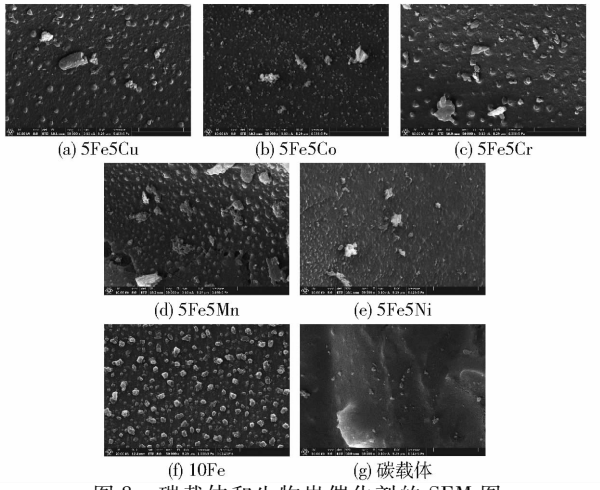

图 8 碳载体和生物炭催化剂的 SEM 图

Fig. 8 SEM of carbon carrier and biochar catalysts

2.3 机理分析

图 9 为炭基双金属催化剂上酚类物质生成机理。研究表明,生物油中的酚类物质可以由木质素和纤维素产生。纤维素通过脱水可以生成一些 C5 组分(糠醛和 1,2-环戊二酮)和 C6 分子(5-甲基-2-呋喃甲醛和 1-(2 呋喃基)-乙酮),热解产生

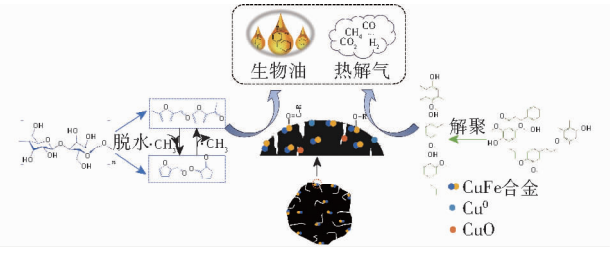

图 9 炭基双金属催化剂上酚类物质生成机理

Fig. 9 Mechanism of phenolic compound formation on carbon-based bimetallic catalysts

的 C5 化合物可以在炭基双金属催化剂的活性位点上发生 Diels－Alder 反应和脱氧反应形成含有苯环的 C6 组分。而木质素容易发生热解聚形成具有不饱和侧链的小分子酚类化合物。首先，炭基催化剂充当吸附剂，捕获热解产生的中间体，随后它充当催化剂，CuFe/Cu/CuO 形成混合价态异质结构共同促进这些热解中间体和 C6 组分进一步转化。炭基双金属催化剂的引入显著降低了生物油中含氧化合物的浓度，包括呋喃、酮类和酸类，同时提高了酚类物质的相对含量[32]。含氧化合物的减少与脱氧反应相关，当使用炭基双金属催化剂时，热解中间体的醚键或醛基上的氧在活性位点的作用下发生断键，导致 CO、CO_2 和 H_2 释放。苯酚的形成是因为催化剂能够去除 O—CH_3 和—CH_3侧链，从而裂解甲氧基苯酚和烷基酚，并生成 CH_4和 H_2O 小分子气体析出。CuFe 合金与 CuO 和金属 Cu^0共同构成了三元 CuFe－Cu－CuO 生物炭复合材料，通过催化热解中间体的脱氧和重组反应促进了酚类物质的生成。

3　结论

（1）添加炭基催化剂后，松木热解所得生物油中酚类物质的相对含量从 14.61% 显著提高到 69.42% ~83.32%，炭基双金属催化剂比单金属催化剂有更好的协同效果，对酚类物质的选择性更高。

（2）在 5 种炭基双金属催化剂中，5Fe5Cu 催化剂展现出了最好的催化效果，可能是因为铜负载在碳载体上转化形成了 CuFe/Cu/CuO 混合价态异质结构，提高了催化活性。

（3）通过不同的工况研究发现，松木催化热解制备酚类的最优条件是：催化剂类型为 Fe－Cu 催化剂，热解温度为 550℃，生物质与催化剂的质量比为 1∶1，双金属负载比例为 5∶5，此时生物油中酚类物质相对含量为 83.32%。

（4）进一步探讨了生物油中的酚类物质在炭基双金属催化剂上的生成机理。热解产生的中间体在 CuFe/Cu/CuO 混合价态异质结构的催化作用下通过脱氧和重组反应促进了酚类物质的生成。

参　考　文　献

[1] 孙堂磊. 木质纤维素类生物质定向热解产物分布规律及实验研究[D]. 郑州：河南农业大学，2021.
SUN Tanglei. Product distribution and experimental study of lignocellulosic biomass directional pyrolysis[D]: Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2021. (in Chinese)

[2] YUAN J M, LI H, XIAO L P, et al. Valorization of lignin into phenolic compounds via fast pyrolysis: impact of lignin structure [J]. Fuel, 2022, 319: 123758.

[3] KIM J S. Production, separation and applications of phenolic-rich bio-oil—a review[J]. Bioresource Technology, 2015, 178: 90－98.

[4] ZHANG Z, LI K, MA S, et al. Fast pyrolysis of biomass catalyzed by magnetic solid base catalyst in a hydrogen atmosphere for selective production of phenol[J]. Industrial Crops and Products, 2019, 137: 495－500.

[5] LIU R, SARKER M, RAHMAN M M, et al. Multi-scale complexities of solid acid catalysts in the catalytic fast pyrolysis of biomass for bio-oil production—a review[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2020, 80: 100852.

[6] SUN H, FENG D, SUN S, et al. Effect of steam on coke deposition during the tar reforming from corn straw pyrolysis over biochar[J]. Fuel Processing Technology, 2021, 224: 107007.

[7] BHANDARI P N, KUMAR A, BELLMER D D, et al. Synthesis and evaluation of biochar-derived catalysts for removal of toluene (model tar) from biomass-generated producer gas[J]. Renewable Energy, 2014, 66: 346－353.

[8] GUO F, LI X, LIU Y, et al. Catalytic cracking of biomass pyrolysis tar over char-supported catalysts[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 167: 81－90.

[9] ZHANG Y, LEI H, YANG Z, et al. Renewable high-purity mono-phenol production from catalytic microwave-induced pyrolysis of cellulose over biomass-derived activated carbon catalyst[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, 6(4): 5349－5357.

[10] YANG H, HAN T, SHI Z, et al. In situ catalytic fast pyrolysis of lignin over biochar and activated carbon derived from the identical process[J]. Fuel Processing Technology, 2022, 227: 107103.

[11] KASTNER J R, MANI S, JUNEJA A. Catalytic decomposition of tar using iron supported biochar[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 130: 31－37.

[12] LIN X, LEI H, HUO E, et al. Enhancing jet fuel range hydrocarbons production from catalytic co-pyrolysis of Douglas fir and low-density polyethylene over bifunctional activated carbon catalysts[J]. Energy Conversion and Management, 2020, 211: 112757.

[13] DAI L, ZENG Z, TIAN X, et al. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of torrefied corn cob for phenol-rich bio-oil production over Fe modified bio-char catalyst[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 143: 104691.

[14] ZHENG Y, WANG J, LI D, et al. Activity and selectivity of Ni－Cu bimetallic zeolites catalysts on biomass conversion for

bio-aromatic and bio-phenols[J]. Journal of the Energy Institute, 2021, 97: 58 – 72.

[15] 赵雨佳, 邹俊, 胡俊豪, 等. CeO_2 添加比例对 Fe 基催化剂催化纤维素气化制氢的影响[J]. 农业工程学报, 2020, 36(20):269 – 274.
ZHAO Yujia, ZOU Jun, HU Junhao, et al. Effects of CeO_2 addition ratio on hydrogen production during cellulose gasification catalyzed by Fe-based catalysts[J]. Transactions of the CSAE, 2020, 36(20):269 – 274. (in Chinese)

[16] GUO F, DONG Y, DONG K, et al. Role of biochar-based catalysts in microwave-induced biomass pyrolysis: structural properties and modification with Fe-series metals[J]. Fuel, 2023, 341: 127769.

[17] CHANG C, LIU Z, LI P, et al. Study on products characteristics from catalytic fast pyrolysis of biomass based on the effects of modified biochars[J]. Energy, 2021, 229: 120818.

[18] HU J, CHEN L, CHEN P, et al. One-pot cogeneration of phenol-rich bio-oil, hydrogen-rich gas and solid carbon degradation material from reed[J]. Fuel Processing Technology, 2023, 250: 107912.

[19] 姚锡文,周浩东,齐鹏远,等. 氮气和含氧气氛下玉米秸秆热解气化产气规律研究[J]. 农业机械学报,2024,55(5): 379 – 385.
YAO Xiwen, ZHOU Haodong, QI Pengyuan, et al. Gas production law during corn stalk pyrolysis and gasification under pure nitrogen and oxygen-containing atmospheres[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2024,55(5): 379 – 385. (in Chinese)

[20] IOANNIDOU O, ZABANIOTOU A, ANTONAKOU E V, et al. Investigating the potential for energy, fuel, materials and chemicals production from corn residues (cobs and stalks) by non-catalytic and catalytic pyrolysis in two reactor configurations [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009, 13(4): 750 – 762.

[21] 赵勃, 吴凯, 仲惟鹏, 等. 木质素炭与 ZSM – 5 联合催化热解木质素制备芳烃实验研究[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(3): 303 – 310.
ZHAO Bo, WU Kai, ZHONG Weipeng, et al. Experimental study on catalytic pyrolysis of lignin under char and ZSM – 5 for preparation of aromatics[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49(3): 303 – 310. (in Chinese)

[22] CHEN X, LI S, LIN Y, et al. Pyrolysis and catalytic upgrading of pine wood sawdust over modified biochar catalyst in a tandem microreactor[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, 181: 106607.

[23] XU H, LV S, WU W, et al. Catalytic conversion of the heavy fraction of bio-oil into phenol-rich oils using an Fe-carbon catalyst during straw pyrolysis[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2025, 186: 106902.

[24] LIANG S, GUO F, DU S, et al. Synthesis of Sargassum char-supported Ni – Fe nanoparticles and its application in tar cracking during biomass pyrolysis[J]. Fuel, 2020, 275: 117923.

[25] LIU Z, LI P, CHANG C, et al. Influence of metal chloride modified biochar on products characteristics from biomass catalytic pyrolysis[J]. Energy, 2022, 250: 123776.

[26] PENA J, VILLOT A, GERENTE C. Pyrolysis chars and physically activated carbons prepared from buckwheat husks for catalytic purification of syngas[J]. Biomass and Bioenergy, 2020, 132: 105435.

[27] QI P, SU Y, YANG L, et al. Catalytic pyrolysis of rice husk to co-produce hydrogen-rich syngas, phenol-rich bio-oil and nanostructured porous carbon[J]. Energy, 2024, 298: 131427.

[28] 刘天龙, 李琦, 李中宏, 等. 生物质连续式水热预处理及固相产物热解特性研究[J]. 燃料化学学报 (中英文), 2024, 52(6): 1 – 12.
LIU Tianlong, LI Qi, LI Zhonghong, et al. Hydrothermal flowthrough pretreatment of biomass and pyrolysis characteristics of residual solid[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2024, 52(6): 1 – 12. (in Chinese)

[29] SONG Q, ZHAO H, JIA J, et al. Pyrolysis of municipal solid waste with iron-based additives: a study on the kinetic, product distribution and catalytic mechanisms[J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 258: 120682.

[30] JIANG L C, ZHANG W D. A highly sensitive nonenzymatic glucose sensor based on CuO nanoparticles-modified carbon nanotube electrode[J]. Biosensors and Bioelectronics, 2010, 25(6): 1402 – 1407.

[31] 曹毛毛,黎亚妮,李乐园. Cu 基催化剂在生物质热解中的研究进展[J]. 化工技术与开发,2025,54(3):63 – 68.
CAO Maomao, LI Yani, LI Leyuan. Research progress of Cu-based catalysts in biomass pyrolysis [J]. Technology & Development of Chemical Industry,2025,54(3):63 – 68. (in Chinese)

[32] HASIBUAN M I, GEA S, SARKER S, et al. Pioneering bio-oil extraction: the role of transition metal oxide zeolite catalysts in co-pyrolyzing palm fronds and high-density polyethylene[J]. Case Studies in Chemical and Environmental Engineering, 2024, 10: 100821.