

# NiO/HZSM-5 催化改性生物油模拟物研究\*

秦丽元 孙焱 蒋恩臣 罗立娜

(东北农业大学工程学院, 哈尔滨 150030)

**摘要:**以 HZSM-5 为载体,通过浸渍法制备不同 NiO 负载量的 NiO/HZSM-5 催化剂并进行表征,发现负载量为 8% 的催化剂表面形貌相对平整,比表面积、酸位等特性较理想。通过生物油模拟物催化试验对催化剂性能进行评价,试验结果表明负载量和反应温度都对催化剂活性有明显影响。在反应温度为 400℃ 时,负载量为 8% 的催化剂使模拟物中甲苯和愈创木酚具有较好的转化率,分别达到 83% 和 88%;较 HZSM-5 催化的情况分别提高 60% 和 70%。改性后生物油的热值也可增加约 30%。负载物 NiO 的加入使催化剂表面强酸位降低约 45%,同时提高了催化剂的稳定性和抗积碳能力,延长了催化剂使用寿命,其中 8-ZSM-5 催化剂在反应 6 h 后仍保持较高活性。

**关键词:**生物油 模拟物 分子筛 催化改性 寿命试验

**中图分类号:**TK6 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-1298(2014)08-0206-08

## 引言

生物油是生物质资源的重要利用形式之一,因其便于运输、利于储藏和能量密度高等特点,具有很好的开发潜力<sup>[1]</sup>。然而生物油本身含氧量高、粘度大和稳定性差等特性影响了其进一步利用<sup>[2]</sup>,目前改性处理是提高生物油品质较为有效的方式之一,主要包括物理方法和催化方法<sup>[3]</sup>。物理方法无法从根本上改变生物油的性质;催化方法虽然具有较好的效果,但催化剂也存在催化效率不高和催化寿命太短等问题<sup>[4]</sup>。沸石分子筛是一种多孔材料,具有特殊的化学组成和空间结构,拥有较好的催化活性和选择催化的能力<sup>[5]</sup>,因此常用于生物质制气和制液工艺中<sup>[6-7]</sup>。

由于生物油自身成分复杂,在催化过程中除了目标反应外还常伴随其他副反应的进行,这也为催化过程及机理的分析带来了难题<sup>[8]</sup>。通过模拟物替代生物油的方式对整个催化过程进行模拟,不仅可以反映催化过程、评价催化剂性能同时也更容易推测反应机理。本文以甲苯、对甲苯酚、苯酚和愈创木酚为混合模拟物来替代生物油,通过不同工艺条件下得到的镍基分子筛催化剂对此模拟物进行催化试验,通过比较各组分的转化率来分析催化剂的催化性能和机理,同时进行寿命试验考察催化剂使用寿命以及探寻催化失活原因。

## 1 材料和方法

### 1.1 试验原料

选用 HZSM-5 型分子筛(南开大学分子筛厂)作为催化剂载体,其相关性质如表 1 所示。所用分子筛为棒状固体,具有较好的机械强度且便于使用。

表 1 HZSM-5 分子筛参数

Tab. 1 Properties of HZSM-5 zeolite

硅铝摩尔比	比表面积	孔容积	粒径/ $\mu\text{m}$
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$\text{}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	
80	$\geq 220$	0.1517	1.5~2.0

### 1.2 催化剂制备

催化剂的制备工艺分为 4 个步骤:①预处理阶段,将分子筛在去离子水中浸泡 2 h,使水分子充分进入分子筛的孔道中,然后用去离子水反复清洗,去除其中的粉尘等杂质,直至洗涤液澄清为止。将分子筛在  $(110 \pm 1)^\circ\text{C}$  干燥 12 h 至恒质量,干燥后分子筛密封放入干燥皿中备用。②浸渍吸附,将预处理后分子筛放入 1 mol/L 的活性物质硝酸盐溶液中,在溶液中加入 0.5 g/L 的聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂,在室温下浸渍 5~210 min。③干燥,将浸渍过后的分子筛在  $(75 \pm 1)^\circ\text{C}$  下干燥 12 h 以上,将吸附的溶液干燥,得到催化剂前躯体。④焙烧,将催化剂前躯体放入马弗炉中,在  $550^\circ\text{C}$  下焙烧 3 h,得到分子

收稿日期:2014-04-15 修回日期:2014-05-12

\* 中国博士后科学基金资助项目(2012M520698)、农业部公益性行业专项资助项目(201003063-06)、黑龙江省博士后基金资助项目(LBH-Z12031)、黑龙江省教育厅科学技术研究资助项目(12531002)和东北农业大学博士启动基金资助项目(2012RCB97)

作者简介:秦丽元,讲师,主要从事生物质能源转化和利用研究,E-mail: qinliyuan2006@163.com

通讯作者:蒋恩臣,教授,博士生导师,主要从事生物质能源转化和利用研究,E-mail: ecjiang@sina.com

筛负载镍基催化剂。

### 1.3 成分和性质检测

#### 1.3.1 转化率和成分检测

模拟物组分转化率为

$$Y = \frac{M_1}{M_2} \times 100\% \quad (1)$$

式中  $Y$ ——生物油模拟物转化率

$M_1$ ——模拟物反应后体积分数

$M_2$ ——模拟物反应前体积分数

成分检测采用气相色谱质谱联用仪(GC-MS, Agilent-6890 型)。气相色谱条件:选用 HP-35 型毛细管柱(尺寸  $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ),进样口温度为  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ,进样量为  $2\text{ }\mu\text{L}$ ;柱温在  $45\text{ }^\circ\text{C}$  保持  $5\text{ min}$ ,而后以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $320\text{ }^\circ\text{C}$ ,保持  $10\text{ min}$ ;载气选用氦气,流速为  $1\text{ mL}/\text{min}$ 。质谱条件:离子源(EI),电离能量为  $70\text{ eV}$ ,倍增器电压为  $350\text{ V}$ ;扫描质量范围  $33 \sim 750(\text{m}/z)$ 。

#### 1.3.2 黏度和热值测定

黏度测定:通过黏度计(NDJ-5S 型)在室温下进行测量,测量时选用 4 号转子,测量转速为  $60\text{ r}/\text{min}$ 。

热值测定:热值通过氧弹量热仪(YX-ZR9302 型)测量,每次测量取样  $2.5\text{ g}$  左右,镍铬点火丝点火,蒸馏水为热量吸收介质。

### 1.4 催化剂表征测定

催化剂负载量测定通过原子吸收光谱(美国 PE AAS-900 型)进行检测,利用硝酸对催化剂进行硝化处理,选用火焰光度法在波长  $232\text{ nm}$  下对硝化后液体进行镍含量分析,通过镍含量计算出催化剂的负载量。

催化剂表面形貌通过扫描电镜(SEM, 岛津 S-3400N 型)进行观察。催化剂表面特性通过 BET 比表面分析仪(北京贝士德 3H-2000PS1 型)进行检测。测试前在  $493\text{ K}$  下对样品预处理  $3\text{ h}$ ,然后采用 BET 多点法,以氮气为吸附质,在  $77\text{ K}$  下进行吸附,通过仪器所带软件计算催化剂的比表面积及孔径分布。催化剂的组织结构由 X 射线衍射(XRD, PHILIPS PERT1 型)完成,采用铜靶,扫描速度和步长分别为  $2(\text{ }^\circ)/\text{min}$  和  $0.02^\circ$ ,单色光加速电压为  $50\text{ kV}$ ,电流为  $300\text{ mA}$ 。

催化剂热失重分析通过热差热重综合分析仪(德国耐驰 STA449C 型)进行测定,试验条件:取  $10\text{ mg}$  样品,以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率在干燥空气氛围中逐渐加热,空气流速为  $30\text{ mL}/\text{min}$ 。

催化剂酸位通过傅里叶红外仪(FT-IR, 布鲁克 VE-RTEX70 型)进行检测,取  $1 \sim 2\text{ mg}$  的样品在玛瑙研钵中研磨成细粉末,然后与干燥的溴化钾

(A.R. 级)粉末(约  $100\text{ mg}$ , 粒度  $200\text{ }\mu\text{m}$ )混合均匀,装入模具内,在压片机上压制成片后进行测试。

### 1.5 催化试验

催化改性试验在自制的催化反应平台上进行,图 1 为其装置示意图。在试验前将制备的催化剂在  $(105 \pm 2)\text{ }^\circ\text{C}$  下干燥  $2\text{ h}$ ,每次称取  $5\text{ g}$  进行试验。

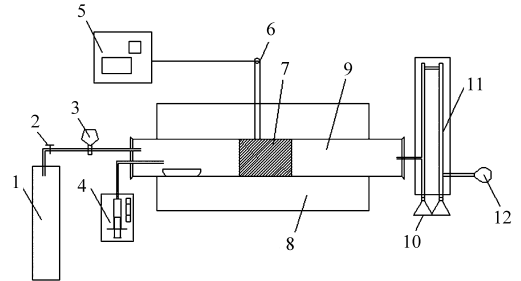


图 1 催化反应装置示意图

Fig. 1 Sketch of catalytic system

1. 氮气瓶 2. 调节阀 3. 气体流量 4. 注射泵 5. 温度控制器  
6. 热电偶 7. 催化床层 8. 管式电阻炉 9. 石英反应管 10. 液体收集瓶 11. 冷凝装置 12. 气袋

由于生物油中成分过于复杂,催化过程常伴随复杂反应,对催化机理分析的难度也因此增加,所以试验选用了生物油中含量较多的 4 种物质来混合成模拟生物油,其中对甲苯酚、甲苯、苯酚和愈创木酚的体积分数分别为  $40\%$ 、 $30\%$ 、 $20\%$  和  $10\%$ 。催化改性试验过程中通过调节阀控制氮气载气速度为  $20\text{ mL}/\text{min}$ ,石英反应管通过管式炉进行加热,达到指定温度后恒温  $30\text{ min}$  后模拟物通过注射泵泵入石英管中,质量空速控制为  $4\text{ h}^{-1}$ ,模拟物气化后随载气通过催化床层,催化后气体经过冷凝装置冷凝得到改性油。

## 2 结果与分析

### 2.1 浸渍时间对催化剂负载量的影响

图 2 是负载量随浸渍时间变化的曲线。可以看出,随着浸渍时间延长,负载量逐渐上升,在开始阶段由于浸渍时间太短,浸渍溶液中离子无法有效地进入分子筛内部结构中,因此负载量较低;当浸渍时间达到  $30\text{ min}$  以后,负载量开始随着浸渍时间的延

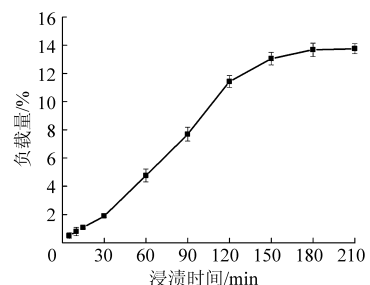


图 2 负载量随浸渍时间的变化曲线

Fig. 2 Curve of loading metal changing with dipping time

长而呈比例的增加,这是因为浸渍液与载体充分接触后,两者间发生了包括离子交换、化学吸附和物理吸附等变化,因此负载量开始明显增加。然而随着负载量增加到 12% 以后,负载量随浸渍时间的延长增加幅度趋于稳定,这是由于载体对活性物质的吸附达到平衡所致。另外负载量过高也会对分子筛载体本身的通道和孔洞造成堵塞,降低催化剂的活性,因此应该适当控制浸渍时间来选择合适的负载量。

## 2.2 负载量对催化剂性质的影响

对负载 NiO 量分别为 2% (2-ZSM-5)、5%

(5-ZSM-5)、8% (8-ZSM-5) 和 12% (12-ZSM-5) 催化剂和载体本身进行了形貌表征, SEM 结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,随着负载量增加其表面趋于平整,当负载量为 2% ~ 5% 时,仍能够较好地分辨分子筛颗粒,当继续增加到 8% 时负载物基本趋于饱和,而负载量增加到 12% 时,催化剂表面开始出现结块现象,并且分子筛颗粒也开始出现部分团聚的现象。这是因为过量的负载物无法进入分子筛内部而堆积在分子筛表面,使其表面颗粒呈现局部聚集的现象。

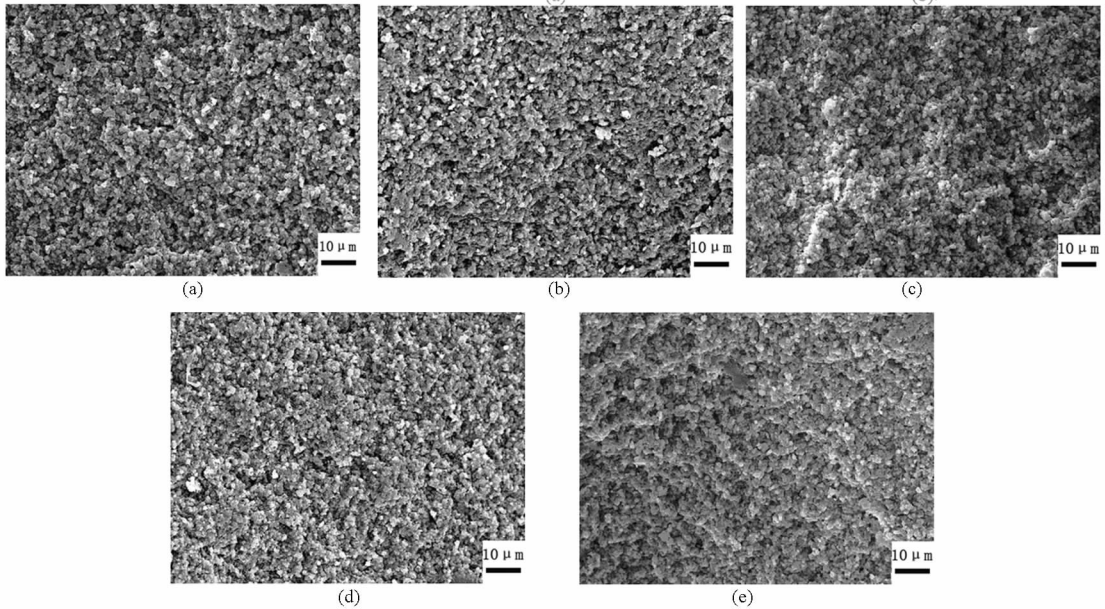


图 3 不同负载量催化剂 SEM 图

Fig. 3 SEM patterns of different loading metal catalyst

(a) HZSM-5 (b) 2-ZSM-5 (c) 5-ZSM-5 (d) 8-ZSM-5 (e) 12-ZSM-5

同时对 5 种催化剂相关性质进行检测, BET 和 FT-IR 结果如表 2 所示。对不同负载量的镍基催化剂进行了 XRD 检测,结果如图 4 所示。表 2 给出了 BET 检测的催化剂比表面积、孔径和中孔容积随负载量的变化情况,以及 FT-IR 测定的催化剂酸位随负载量的变化情况。其中比表面积随着负载量增加呈下降趋势,催化剂比表面积在负载量为 2% ~ 5% 时并无明显变化,负载量继续增加则造成分子筛内部的堵塞,导致其比表面积下降。当负载量达到 8% 左右时,比表面积下降约 10%;当负载量达到 12% 左右时,分子筛比表面积下降 20%。孔径和微孔容积在负载量为 2% ~ 5% 时变化不明显,当负载量增加到 12% 左右时,孔径和微孔容积各下降了 20% 和 13.5%,因此负载量过大对孔径和微孔容积有较大影响。中孔容积却随着负载量的增加逐渐增加,在负载量为 12% 时,中孔容积增加约 60%,这是负载金属在堵塞孔洞的同时产生了新的空间,可以推断负载的颗粒间新生成的孔洞主要以中孔为主。

B 位酸随负载量增加呈下降趋势,在负载量为 8% 左右时下降约 45%,继续增加负载量 B 位酸则有所增加,这是因为负载物 NiO 的加入取代了构成 B 位酸的酸性质子,从而降低了催化剂的强酸酸位,而过量引入负载物则阻碍了这一过程。

表 2 不同负载量镍基催化剂的结构特性

Tab. 2 Construction properties of different loading metal catalyst

负载量 /%	比表面积 / $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径 /nm	中孔容积 / $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	B 位酸 / $(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$
0	240	4	0.071	72.5
1.89	238	3.9	0.085	45.3
4.76	223	3.5	0.094	43.5
7.69	213	3.3	0.109	39.3
11.72	194	3.2	0.116	40.6

从图 4 不同 NiO 负载量催化剂的 XRD 结果中可以看出,和原 HZSM-5 的相比,负载 NiO 后催化剂出峰情况基本相同,但 HZSM-5 特征峰有所减弱。这是

因为负载后 NiO 发生干扰引起的,但并未对分子筛的结构造成破坏,所以在图 4 中并未发现 NiO 或硝酸镍的特征峰,这表明负载物在载体表面分布均匀。

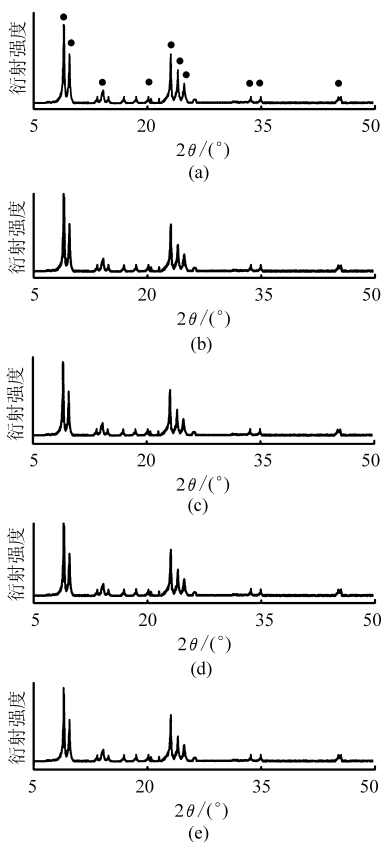


图 4 不同负载量镍基分子筛催化剂的 XRD 图

Fig 4 XRD pattern of different metal loading nickel-based catalyst

(a) HZSM-5 (b) 2-ZSM-5 (c) 5-ZSM-5  
(d) 8-ZSM-5 (e) 12-ZSM-5

### 2.3 负载量对催化性能的影响

表 3 为不同负载量的镍基分子筛催化剂在 400℃ 时对模拟物的催化效果。从表 3 可以看出,催化剂的加入使液体得率有所下降,这是因为部分模拟物被转化为小分子气体。另外随着负载量的增加,甲苯的转化率逐渐升高,在负载量达到 8% 以后,随负载量继续增加甲苯转化率又有所下降。这是因为当 NiO 含量较少时,甲苯可以顺利的进入分子筛孔道完成催化,然而当负载量过多,部分孔道被堵塞,反而不利于甲苯的进入,因此负载量增加一定程度上提高了催化剂对芳香族化合物的选择性,但负载物过多反而降低了其选择性<sup>[9]</sup>。愈创木酚在没有催化剂时转化率仅有 10% 左右,在负载量增加后其转化率增加较为明显,随着负载量的增加愈创木酚转化率也逐渐增加,在负载量达到 8% 时,愈创木酚转化率可达到 88% 左右。但是催化剂并没有促进对甲苯酚和苯酚的转化,还使得两种物质的含量略有增加,其中对甲苯酚增加约 30%,苯酚增加

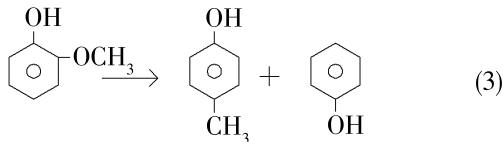
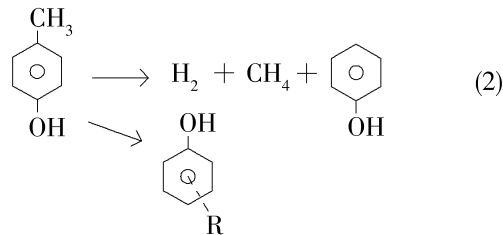
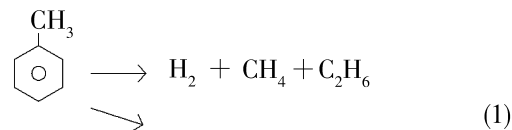
约 20% 左右。这表明酚类在反应中相对稳定,在催化反应中更多表现为酚类物质的相互转化,负载物的加入覆盖了分子筛原本的强酸位,生成了新的活性中心从而促进了酚类物质的生成<sup>[10]</sup>。

表 3 不同负载量催化剂的活性比较

Tab.3 Performance of different loading metal catalyst on catalytic activity %

负载量	液体得率	反应后液体体积分数			
		甲苯	对甲苯酚	苯酚	愈创木酚
0	89.86	25.67	36.37	19.49	8.75
1.89	84.31	15.63	42.06	22.06	4.63
4.76	80.25	10.45	48.63	24.89	2.37
7.69	81.02	5.01	53.74	25.22	1.34
11.72	83.67	7.65	50.37	23.71	1.79

通过对比反应前后的液体成分可以发现,4 种模拟物成分的含量随催化剂负载量的增加略有降低,平均占总液体的 85% 左右,在 GC-MS 结果中除检出部分小分子外,也检出多环芳烃等大分子有机物,根据产物成分变化对其反应过程加以推测和总结得到



其中甲苯主要发生热裂解和缩聚反应,而对甲苯酚则以异构作用和热裂解为主;苯酚相对稳定,而愈创木酚则主要表现为脱除甲氧基同时转化为其他酚类。除此之外物质间也存在相互反应过程,其中愈创木酚和甲苯可能反应生成甲酚和苯酚,但由于过程相对复杂难以验证故未给出图示<sup>[11-12]</sup>。对催化的改性模拟物进行了性质的测定,结果如图 5 所示。可以看出,模拟物的黏度在催化后反而有所上升,根据成分变化可以发现,在催化过程中不仅发生裂化和分解作用使部分大分子转化为小分子,同时也发生聚合反应生成分子量更大的重质成分,因此黏度

在反应后略有上升。改性油的热值则随负载量的增加呈现先增加后减小的趋势,这是由于在缩聚反应中氧以  $H_2O$  和  $CO_2$  的形式脱出一部分,使得整体的含氧量有所下降<sup>[13]</sup>,因此改性后热值有所增加。

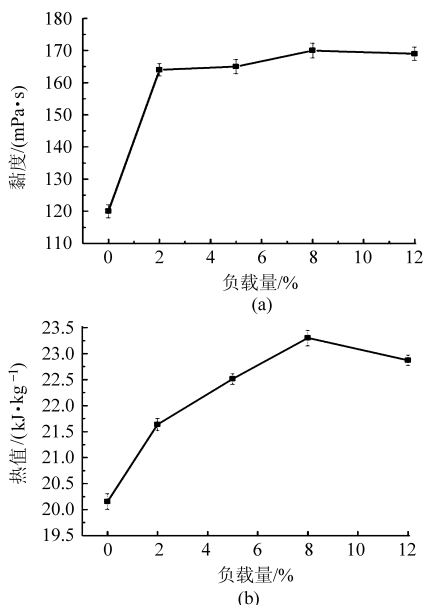


图5 改性油性质随负载量的变化曲线

Fig. 5 Properties changing curve of various catalysts

## 2.4 反应温度对催化性能的影响

由于负载量为8%的催化剂催化性能较好,因此分别在300、400、500、600℃的反应温度条件下进行了对生物油模拟物的催化改性试验。表4为不同反应温度下的催化效果。可以发现随着反应温度的升高,液体得率逐渐下降,因为在高温条件下,液体组分容易裂化生成小分子气体,温度越高这一现象越明显<sup>[14]</sup>,在反应温度达到600℃后,液体得率下降约40%。但甲苯和愈创木酚的转化率均随着反应温度的增加而提高,因为催化过程中同时伴随着热分解,同时高温条件下分子运动剧烈,使得原料更容易和活性中心接触而被催化,因此转化率呈上升趋势但增加量较少,其中甲苯增加约3%,而愈创木酚增加约20%。由于高温作用下酚类易发生分解和聚合反应<sup>[15]</sup>,对甲苯酚和苯酚的含量随反应温度增加呈减少趋势。

表4 不同反应温度的活性比较

Tab. 4 Performance of different reaction temperature on catalytic activity

反应温度/℃	液体得率/%	反应后液体体积分数/%			
		甲苯	对甲苯酚	苯酚	愈创木酚
300	80.15	10.89	45.37	23.25	5.63
400	75.39	7.63	46.36	22.78	2.37
500	67.37	5.03	45.63	21.37	1.34
600	45.69	4.78	45.09	20.75	1.79

不同反应温度下得到的液体产物的黏度和热值如图6所示,从图中可以看出液体黏度随着反应温度的增加而不断升高。因为在高温条件下,反应物一部分转化为气体产物,而另一部分则转化为更为复杂的多环芳香烃和杂酚,因此随着反应温度的增加,黏度有所上升。在热值方面因为无论是分解反应还是缩合反应,都会使反应物中的氧以小分子形式脱除,因此热值随着反应温度的增加而升高。

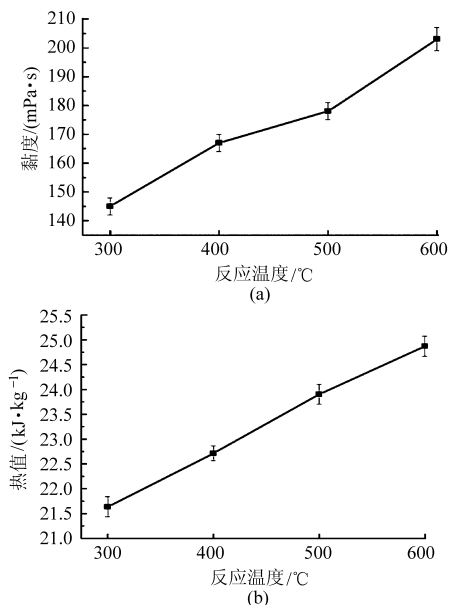


图6 改性油性质随温度的变化曲线

Fig. 6 Properties changing curve of various temperatures

从以上结果中可以发现,虽然在高温条件下愈创木酚转化率增加明显且热值有所增加,但其他物质转化率改变较小且反应后粘度增加,较低的反应温度也可以减少催化过程中的能量损耗,因此在400~450℃更适合该催化反应进行。

## 2.5 镍基分子筛催化剂寿命研究

寿命试验是以对甲基苯酚、甲苯、愈创木酚和苯酚的混合模拟物为反应物,采用无负载分子筛(HZSM-5)和不同负载量的镍基分子筛催化剂在400℃下连续进行6h催化试验。由于催化剂对甲苯和愈创木酚都有较明显的催化效果,因此以甲苯和愈创木酚的转化率为指标来验证催化剂。图7为2种组分转化率随反应时间的增加的变化趋势。

从图7中可以看出,镍基分子筛相对于分子筛,其催化寿命明显增加,催化活性更强且催化性能更稳定。在催化2h后HZSM-5分子筛催化活性开始减弱,反应6h后,甲苯和愈创木酚转化率基本与无催化剂时相同,可判断催化剂基本完全失活,这是因为大分子含苯有机物受热形成焦炭占据分子筛孔道导致催化剂失活<sup>[16]</sup>。负载量在2%~8%的镍基分子筛催化剂在4h后其催化活性才开始减弱,其

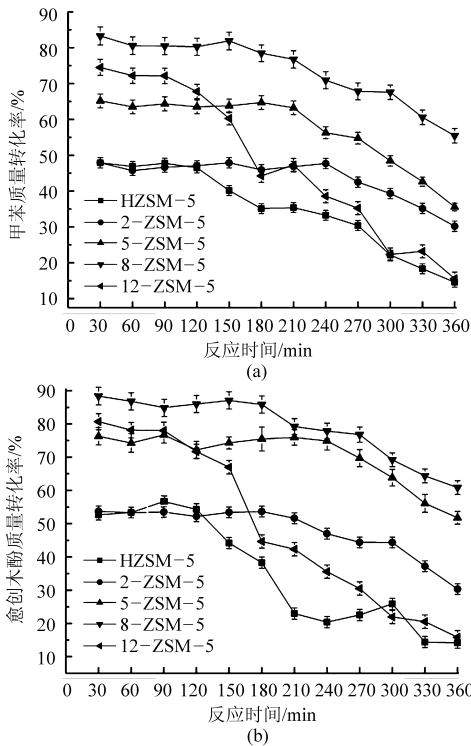


图 7 镍基分子筛催化转化曲线

Fig. 7 Nickel-based zeolite catalytic transfer crude

中负载量为 8% 的镍基分子筛催化剂 (8-ZSM-5) 反应 6 h 后甲苯和愈创木酚转化率还分别保持在 60% 和 65% 左右。因此 NiO 的加入有助于提高催化剂的稳定性,这主要是因为停留在分子筛孔道中的大分子芳烃在新的活性中心作用下释放出烯烃而转化成小分子芳烃,此时 HZSM-5 孔道中不再存在导致失活的芳烃物种,因此 NiO 在一定程度上延长了催化剂的使用寿命<sup>[17]</sup>。然而过多的负载物却缩

短了催化剂的使用寿命,当负载量增加至 12% 时,催化剂的催化活性在 2 h 左右开始下降,在 3 h 后活性与无负载分子筛相当,在 6 h 反应后基本完全失活。这是因为负载物堵塞了载体原有的孔洞结构,不仅影响了催化剂的选择性,同时增加了积碳的可能性,因此催化剂活性明显下降<sup>[18]</sup>。

虽然负载 NiO 降低了分子筛内部积碳的可能,但外表面的积碳仍旧导致催化剂活性不同程度下降,分别通过热失重分析仪和扫面电子显微镜对反应后催化剂的积碳情况进行分析,如图 8 和图 9 所示。

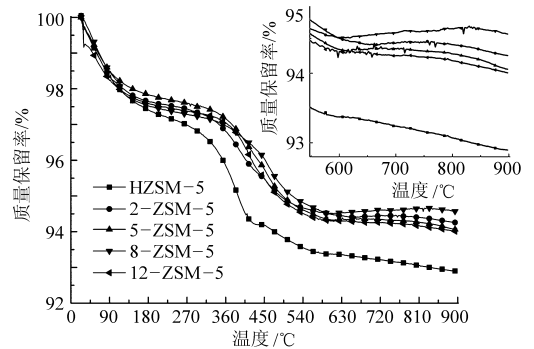


图 8 反应后催化剂的热失重曲线以及 550 ~ 900°C 的放大图

Fig. 8 TG curve of reacted catalysts

热失重过程中,反应后催化剂主要有 2 个失重阶段,第 1 阶段主要是催化剂的水分蒸发阶段,第 2 阶段则是催化剂中的积碳燃烧阶段<sup>[19]</sup>。从图 8 中可以发现,催化剂中水分含量基本在 2% 左右,但积碳量有所差别,通过最终失重质量可以看出无负载 HZSM-5 催化剂积碳量约为 5%,而负载型镍基催

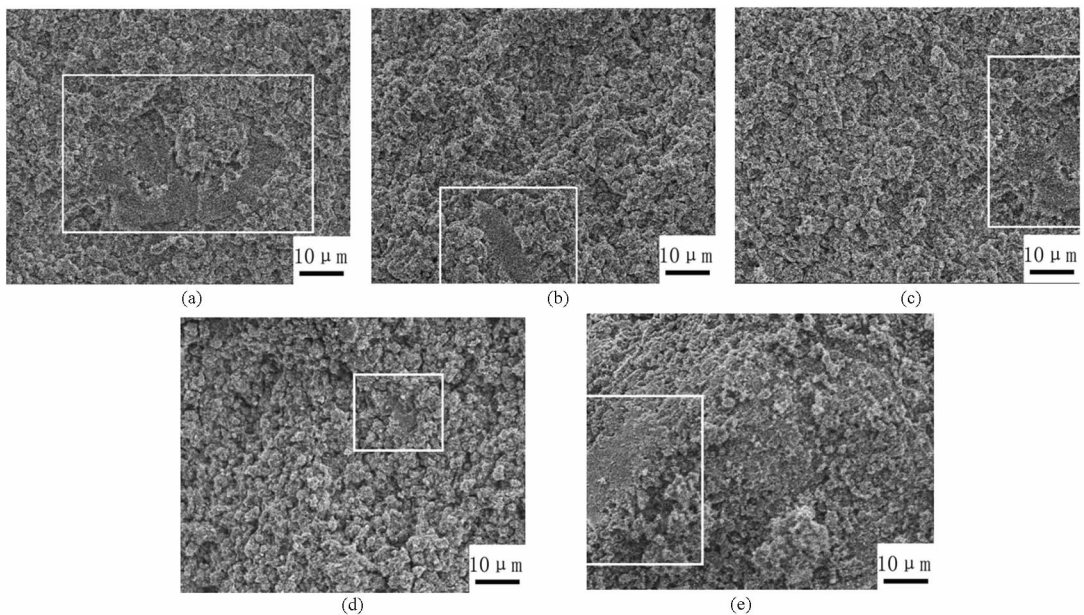


图 9 不同负载量催化剂反应后 SEM 图(白框中为催化剂积碳区域)

Fig. 9 SEM patterns of different loading metal catalyst after catalysis

(a) HZSM-5 (b) 2-ZSM-5 (c) 5-ZSM-5 (d) 8-ZSM-5 (e) 12-ZSM-5

化剂的积碳量相近,通过图8中的局部放大插图可以看出,负载型镍基催化剂的积碳量约为2.7%~4.5%,其中8-ZSM-5催化剂的积碳量约2.7%,仅为无负载HZSM-5催化剂的一半,这表明合适的负载量可以更好地提高催化剂抗积碳能力<sup>[20]</sup>。图9中SEM结果进一步直观证明不同负载量催化剂的积碳有所差别,其变化趋势与图8中分析结果一致。其中无负载HZSM-5催化剂积碳明显,而8-ZSM-5催化剂几乎观察不到积碳现象,其他负载量的镍基催化剂也有不同程度的积碳。

### 3 结论

(1)催化剂负载量随浸渍吸附时间延长而逐渐提高。随负载量的提高,催化剂比表面积、孔径和B位酸均呈下降趋势,中孔容积则有所增加,其中负载量为8%的8-ZSM-5催化剂表现出良好的形貌

特征和较好表面性质。

(2)催化剂活性随反应温度增加而提高,而随负载量增加呈现先升高后降低的趋势。过高的反应温度会降低催化后液体产物得率,在反应温度为400℃,负载量为8%时催化效果较好,催化后液体得率可达到75%左右,模拟物中甲苯和愈创木酚的转化率可分别达到83%和88%,相应热值提高约30%。

(3)NiO的加入有助于提高分子筛的催化活性和抗积碳能力。8-ZSM-5催化剂对比无负载分子筛,产物中甲苯转化率提高35%左右,同时愈创木酚转化率提高约40%,积碳量减少了近一半。另外NiO的加入也延长了催化剂的使用寿命,其中8-ZSM-5催化剂在连续反应6h后仍具有较高催化活性。

### 参 考 文 献

- 1 蒋恩臣,何光设. 生物质热分解技术比较研究[J]. 可再生能源,2006(4):56-62.  
Jiang Encheng, He Guangshe. Comparative study on biomass pyrolysis technology[J]. Renewable Energy, 2006(4):56-62. (in Chinese)
- 2 柏雪源,吴娟,王丽红,等. 生物质热解生物油/柴油乳化燃料的制备与试验[J]. 农业机械学报,2009,40(9):111-115.  
Bai Xueyuan, Wu Juan, Wang Lihong, et al. Preparation of emulsified fuel from biomass pyrolysis derived bio-oil and diesel and their use in engine[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009,40(9):111-115. (in Chinese)
- 3 Bridgewater A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading[J]. Biomass and Bioenergy, 2012,38: 68-94.
- 4 吴创之,周肇秋,阴秀丽,等. 我国生物质能源发展现状与思考[J]. 农业机械学报,2009,40(1):91-99.  
Wu Chuangzhi, Zhou Zhaoqiu, Yin Xiuli, et al. Current status of biomass energy development in China[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2009,40(1):91-99. (in Chinese)
- 5 Adam J, Antonakou E, Lappas A, et al. In situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapours in a fixed bed reactor using mesoporous materials[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2006,96(1-3): 93-101.
- 6 蒋恩臣,苏旭林,王明峰,等. 生物质连续热解反应装置的变螺距螺旋输送机设计[J]. 农业机械学报,2013,44(2):121-124.  
Jiang Encheng, Su Xulin, Wang Mingfeng, et al. Design of variable pitch spiral conveyor for biomass continual pyrolysis reactor[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013,44(2):121-124. (in Chinese)
- 7 徐洁,袁振宏,刘姝娜,等. 中国生物质能源发展现状、障碍与对策[J]. 太阳能学报,2012,33(12):122-128.  
Xu jie, Yuan Zhenghong, Liu Shuna, et al. The current situation of biomass energy development, obstacle and countermeasures [J]. Journal of Solar Energy, 2012,33(12):122-128. (in Chinese)
- 8 Wang Tiejun, Chang Jie, Wu Chuangzhi, et al. Performance of catalytic cracking of biomass tar and catalyst preparation[J]. Coal Conversion, 2003,26(1): 89-93.
- 9 Stephanidis S, Nitsos C, Kalogiannis K, et al. Catalytic upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis vapours: effect of hydrothermal pre-treatment of biomass[J]. Catalysis Today, 2011,167:37-45.
- 10 张琦,常杰,王铁军,等. 生物质裂解油的性质及精制研究进展[J]. 石油化工,2006,35(5):493-498.  
Zhang Qi, Chang Jie, Wang Tiejun, et al. Progress on research of properties and upgrading of bio-oil [J]. Petrochemical Technology, 2006,35(5):493-498. (in Chinese)
- 11 Iliopoulou E F, Stefanidis S D, Kalogiannis K G, et al. Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012,127:281-290.
- 12 Bedard Jeremy, Chiang Hsu, Bhan Aditya. Kinetics and mechanism of acetic acid esterification with ethanol on zeolites[J]. Journal of Catalysis, 2012,290: 210-219
- 13 Santos J C, Magalhaes F D, Mendes A. Contamination of zeolites used in oxygen production by PSA: effects of water and carbon dioxide[J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2008,47(16): 6197-6203
- 14 Zhang Qiang, Jiang Enchen. Study on the technique of H<sub>2</sub> production in pine sawdust gasification using CO<sub>2</sub>-steam agent [C] // International Conference on Biomass Energy Technologies Proceedings, 2008.
- 15 谢丹,黄清发,戎欣. 生物质裂解油催化裂解精制机理研究(III)——生物质裂解油模拟物的催化裂解机理[J]. 太阳能学

报,2012,33(3):359-362.

Xie Dan,Huang Qingfa,Rong Xin. Mechanism of biomass pyrolysis oil catalytic cracking refined study (Ⅲ)—catalytic cracking mechanism of biomass pyrolysis oil simulation objects[J]. Journal of Solar Energy,2012,33(3):359-362. (in Chinese)

- 16 María Ibáñez, Beatriz Valle, Javier Bilbao, et al. Effect of operating conditions on the coke nature and HZSM-5 catalysts deactivation in the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons[J]. Catalysis Today, 2012, 195(1):106-113
- 17 Zhang Zhiping,Zhao Yan,Wu Hongyu, et al. Shape-selective alkylation of toluene with methanol over modified nano-scale HZSM-5 zeolite[J]. Chinese Journal of Catalysis,2011,32(7):1280-1286.
- 18 王立群,陈兆生. 生物质气化制备燃气过程的分析[J]. 农业机械学报,2013,44(增刊):143-148.  
Wang Liqun, Chen Zhaosheng. Exergy analysis on gas production from biomass gasification[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2013,44(Supp.):143-148. (in Chinese)
- 19 王海蓉,杨文兵,王雅丽. 钙基催化木屑煤混燃及其对排放、灰分特性的影响[J]. 农业机械学报,2012,43(8):121-127.  
Wang Hairong, Yang Wenbing, Wang Yali. Effect of calcium salt catalysis on ash and NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> emission characteristic during co-combustion[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2012,43(8):121-127. (in Chinese)
- 20 蒋恩臣,赵创,王明峰,等. HZSM-5 催化提质焦油燃烧特性研究[J]. 农业机械学报,2013,43(增刊):138-142.  
Jiang Enchen, Zhao Chuang, Wang Mingfeng, et al. Combustion characteristic of bio-tar by HZSM-5 catalytic upgrading[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery,2013,43(Supp.):138-142. (in Chinese)

## Model Component of Bio-oil Upgrading by NiO/HZSM-5 Catalyst

Qin Liyuan Sun Yan Jiang Enchen Luo Lina

(College of Engineering, Northeast Agricultural University, Harbin 150030, China)

**Abstract:** NiO/HZSM-5 catalysts with different NiO contents were prepared by impregnation method and their property was investigated. The surface performance tests showed that the catalyst with 8% loading metal (8-ZSM-5) had satisfied surface morphology and structure. The catalytic activity of NiO/HZSM-5 catalyst was evaluated via the experimental study on catalytic bio-oil model in a self made biomass continuous pyrolysis system. The results showed that the reaction activities of the catalysts were greatly influenced by the NiO content and the catalytic temperature. When the reaction temperature was 400°C and catalyst loading metal was 8%, the catalyst made the percent conversion of the toluene and guaiacol reach 80% and 85% respectively, which increased 60% and 70% compared with only HZSM-5 catalyst acting. The heat value of upgrading bio-oil model could increase 30% as well. Meanwhile, the addition of NiO decreased the Bronsted acidity by 45%, and improved anti-carbon ability and stability of catalyst, and the lifetime of the catalyst was extended as well. The 8-ZSM-5 catalyst kept the high catalysis activity after 6 h reaction.

**Key words:** Bio-oil Model Zeolite Catalytic upgrading Lifetime test