

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2019.10.036

# 白云石基多孔陶瓷负载 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化生物质热解试验

毕冬梅 张凯真 易维明 柳善建 李泊铨  
(山东理工大学农业工程与食品科学学院, 淄博 255000)

**摘要:** 针对生物质热解催化剂煅烧白云石存在机械强度低、容易破碎的问题,提出以白云石和石英砂作为陶瓷主要骨料,烧制后经浓度 0.3、0.5、1.0 mol/L  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理,制成具有较高机械强度的白云石基多孔陶瓷;以制备的负载  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的白云石基多孔陶瓷为催化剂,在水平管式炉上开展玉米秸秆粉催化快速热解试验。结果表明:当白云石与石英砂配比分别为 30:70、40:60、45:55、50:50 时,随着白云石所占比例的增加,生物油的产率先增大、后减小,生物炭的产率则先减小、后增大,当配比为 40:60 时,存在生物油最大产率 36.85%,生物炭最低产率 25.11%。随着  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液浓度的提高,生物油的产率不断减小,生物炭的产率先减小、后又增大,与未经  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理相比,生物油产率的降低幅度分别为 10.69%、15.33%、21.55%。生物油中醇类物质的相对含量略有增加,酮类、酸类、醛类物质的相对含量逐渐减小,但与不使用催化剂、未经  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理时相比,酚类物质的相对含量有显著提高,表明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的存在有利于酚类物质的生成。热解所产生的不可冷凝生物气主要成分为  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ ,其中  $\text{CO}_2$  的体积分数最高,约占 63%,其次是  $\text{CO}$ ,约占 32%。加入制备的白云石基多孔陶瓷后, $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  的体积分数提高, $\text{CO}$  的体积分数降低。

**关键词:** 玉米秸秆; 多孔陶瓷; 白云石; 催化热解  
**中图分类号:** TK6      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-1298(2019)10-0315-08

## Catalytic Pyrolysis of Biomass with Porous Ceramic Loading Aluminum Oxide

BI Dongmei ZHANG Kaizhen YI Weiming LIU Shanjian LI Bozheng  
(School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

**Abstract:** In view of the low mechanical strength and easy breakage of calcined dolomite when it is used as a biomass pyrolysis catalyst, one preparation method of porous ceramic balls with dolomite and quartz sand as main aggregate was proposed. The porous ceramic balls with high mechanical strength were impregnated with  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  solutions (0.3 mol/L, 0.5 mol/L and 1.0 mol/L) at 25°C for 6 h after firing. The load of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  on dolomite base porous ceramic balls was increased with the increase of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  solution concentration. In horizontal tube furnace, the dolomite base porous ceramic balls supported  $\text{Al}_2\text{O}_3$  were used as catalyst to carry out fast pyrolysis experiment of corn straw powder. The results showed that the yield of the bio-oil was increased firstly and then decreased with the increase of relative mass content of dolomite, while the yield of bio-char was decreased firstly and then increased when the proportion of dolomite to quartz sand was 30:70, 40:60, 45:55 and 50:50, respectively. The yield of bio-oil reached the highest production rate of 36.85% and the yield of bio-char reached the lowest production rate of 25.11% when the proportion of dolomite to quartz sand was 40:60. With the increase of  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  solution concentration, the yield of bio-oil was decreased and that of bio-char was decreased firstly and then increased. Compared with the untreated  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  solution, the yield of bio-oil was decreased by 10.69%, 15.33% and 21.55%, respectively. The relative content of alcohols in the bio-oil was increased slightly and that of ketones, acids, aldehydes was decreased gradually. However, compared with those without catalyst and  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  solution, the yield of phenols was increased significantly, indicating that the presence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was beneficial to the production of phenols.

收稿日期: 2019-01-02 修回日期: 2019-05-07  
**基金项目:** 国家自然科学基金项目(51536009、51406108)、山东省自然科学基金项目(ZR2017BEE062)、山东省重点研发计划项目(2017GGX40108)和泰山学者工程专项经费项目  
**作者简介:** 毕冬梅(1980—),女,讲师,博士,主要从事生物质催化热解液化技术研究,E-mail: bidongmei@sdut.edu.cn  
**通信作者:** 易维明(1963—),男,教授,博士生导师,主要从事生物质高值化利用技术研究,E-mail: yiweiming@sdut.edu.cn

The main components of non-condensable pyrolysis bio-gas were CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>, among which CO<sub>2</sub> had the high volume fraction, accounting for about 63%. The volume fraction of CO was about 32%. The volume fraction of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub> was increased and that of CO was decreased when the porous ceramic balls loading dolomite were used as catalysts. The experimental results would provide a reference for obtaining high value-added chemicals from agricultural biomass.

**Key words:** corn stalk; porous ceramic balls; dolomite; catalytic fast catalysis

0 引言

生物质作为有机碳源,可转化成方便存储的液体、气体和固体燃料,以及具有高附加值的精细化学品,在新一代能源、化工和材料领域占有重要的地位。热解是农林生物质实现高值化转化利用的重要途径之一,如通过快速热解技术得到的生物油可作为燃料油的替代品,从中提取或进一步转化成高附加值的化学品<sup>[1-4]</sup>,还可用于制备环保型酚醛树脂胶黏剂、生物沥青等产品<sup>[5-7]</sup>。

生物质热解是在无氧或缺氧条件下,受热发生解聚、重排、异构、聚合等一系列复杂反应,获得生物油、生物炭和生物燃气的过程,该过程受到物料特性(种类及颗粒大小)、反应温度、反应时间、催化剂等多个因素的交互作用,通过改变热解反应条件可以调控热解产物的产率及组成<sup>[8-10]</sup>,其中催化剂起到了至关重要的作用。如快速热解过程中添加合适的催化剂,可以提高生物油的产率,降低最大生物油产率相应的热解反应温度,促进大分子物质的进一步裂解,得到更多便于利用的轻质生物油(水相生物油),降低生物油的酸度、含水率等<sup>[11-13]</sup>,从而改善生物油的品质,降低甚至避免生物油后续催化加氢、催化裂解等精制处理<sup>[14-16]</sup>。目前,生物质热解过程中常见的催化剂有沸石分子筛、白云石、镍基催化剂、氧化锌、氧化铝等<sup>[17-19]</sup>。其中白云石作为天然催化剂,具有调控生物质热解过程及产物分布的作用<sup>[20-22]</sup>。

与沸石分子筛、镍基催化剂相比,白云石虽然对生物质热解的催化效果略弱,但因其具有廉价易得、不易积碳失活等优点,而受到国内外学者的广泛关注。另外,白云石经过煅烧活化处理后,存在机械强度低、容易破碎等问题,尤其在内部流动、传热传质激烈的流化床内,容易形成细小的粉尘而被流化气体携带出床外<sup>[23]</sup>。考虑到陶瓷具有机械强度高、耐高温、便于改变原料组分等优势,本文提出以白云石作为陶瓷的主要骨料,按一定配比加入黏结剂和造孔剂,制成具有生物质热解催化效果的多孔陶瓷,以解决煅烧白云石机械强度低的问题。另外,通过多孔陶瓷上负载具有良好催化效果的金属离子方式,弥补煅烧白云石催化效果弱的不足,达到协同调

控生物质热解反应过程、强化提升生物油中高附加值目标产物的目的。课题组前期研究发现,生物质热解过程中加入 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后,可使生物油中酸类物质相对含量明显降低,酯类、酚类物质的相对含量显著升高<sup>[24]</sup>。因此,本文开展白云石基多孔陶瓷负载 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备并用于生物质催化热解的试验研究,以考察其对生物油产物分布及组成的影响规律。

1 试验原料与催化剂制备

1.1 试验原料

试验选用玉米秸秆为生物质原料,采自山东省淄博市张店地区,采后未经雨水淋洗。玉米秸秆经自然晾晒后,经 SKZ-4-8 型锤片式粉碎机粉碎,筛分出 60~80 目,放入电热鼓风干燥箱中在 105℃ 下干燥 24 h,将干燥后的玉米秸秆粉放入密封袋内备用。试验所用玉米秸秆粉的工业和元素分析如表 1 所示。

表 1 玉米秸秆粉的元素分析和工业分析  
Tab.1 Proximate and ultimate analyses of corn stalks

| %    |       |      |       |
|------|-------|------|-------|
| 元素分析 |       | 工业分析 |       |
| 元素   | 质量分数  | 成分   | 质量分数  |
| C    | 46.68 | 水分   | 8.42  |
| H    | 6.01  | 灰分   | 9.46  |
| O    | 45.08 | 挥发分  | 67.58 |
| N    | 1.44  | 固定碳  | 14.54 |
| S    | 0.79  |      |       |

注:表中物料的 O 元素含量通过差减法计算得到。

利用美国 TA 公司的 Q100-DSC 型差示扫描量热仪对玉米秸秆粉进行热重试验,测试条件:氮气气氛下,升温速率 25℃/min,载气流速 20 mL/min,测试结果见图 1。

可以看出:在低温阶段(<220℃),玉米秸秆的质量(TG 曲线)下降很小,之后随着热解温度的升高,玉米秸秆粉开始热解,质量减少迅速,在 320℃ 附近质量损失速率达到最大,当程序升温至 600℃ 后,质量损失趋于稳定,可以认为热解过程完成。

1.2 催化剂制备

选择白云石与石英砂作为多孔陶瓷的骨料,以玉米粉为发泡剂,硼酸锌为助熔剂,为了提高多孔陶

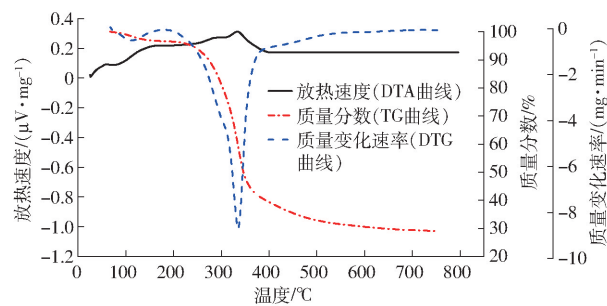


图 1 氮气气氛下玉米秸秆粉的热重试验结果

Fig. 1 Thermogravimetry analysis of corn stalk in nitrogen

瓷胚体的硬度、减少表面龟裂,配成 1% 的羧甲基纤维素 (CMC) 溶液作为陶瓷骨料的粘结剂。多孔陶瓷的原料如表 2 所示。

表 2 白云石基多孔陶瓷的原料成分

| Tab.2 Raw of porous ceramic loading dolomite |                    |                                                                     |
|----------------------------------------------|--------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 原料名称                                         | 生产厂家               | 成分                                                                  |
| 白云石                                          | 河北灵寿县华伟矿业<br>产品加工厂 | CaO 30%、MgO 22%、<br>CO <sub>2</sub> 48%                             |
| 石英砂                                          | 山东昌邑市饮马镇<br>述伦石英砂厂 | SiO <sub>2</sub> 99% 以上                                             |
| 玉米粉                                          | 市售                 | 粒度 160~180 目的玉米粉                                                    |
| 硼酸锌                                          | 山东淄博五维实业<br>有限公司   | 2ZnO·3B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O            |
| 羧甲基纤维<br>素 (CMC)                             | 天津市福晨化学<br>试剂厂     | CMC 99% 以上                                                          |
| 硫酸铝                                          | 天津市致远化学试剂<br>有限公司  | Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O |

将白云石、石英砂粉碎研磨后,筛选出 300~400 目,按照陶瓷骨料中白云石与石英砂质量比分别为 30:70、40:60、45:55、50:50,陶瓷骨料、发泡剂、助熔剂质量比为 25:2:1 制备浆料,应用成球造粒法制备多孔陶瓷球胚体,成型过程中通过向成球机内浆料喷洒粘结剂溶液的方式,保证胚体具有良好的机械强度。筛选出 8~10 目的胚体,放在阴凉通风处自然风干 24 h,然后置于温度为 110℃ 的智能型电热恒温鼓风干燥箱内干燥 12 h。将多孔陶瓷球坯置于马弗炉内进行烧制,不同阶段下控制的烧制温度如图 2 所示。首先以 100℃/h 的升温速率,使马弗炉内的温度升至 500℃,在此温度下保温 2 h,然后继续以 100℃/h 的升温速率升至烧成温度 1 000℃,保温 2 h。关掉马弗炉进行自然降温,待温度降至自然温度后,取出放入密封袋内。在多孔陶瓷烧制过程中,白云石催化剂在高温下灼烧得到活化。

为了将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  均匀负载至白云石基多孔陶瓷上,配置浓度分别为 0.3、0.5、1.0 mol/L 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液,选用浸渍法将烧制后的多孔陶瓷球

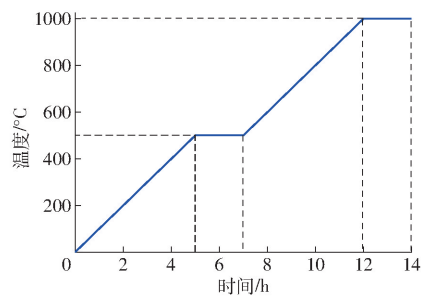
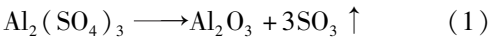


图 2 白云石基多孔陶瓷的烧制曲线

Fig. 2 Sintering curve of porous ceramic loading dolomite

放入  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中,在恒温磁力加热搅拌器 25℃ 下搅拌 6 h,然后利用循环水式多用真空泵进行抽滤,将经浸渍处理后的多孔陶瓷球放入 110℃ 干燥箱内干燥 4 h,再放入马弗炉内以 100℃/h 的升温速率升至 850℃,保温 2 h。

经高温煅烧后, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  受热发生分解,主要反应为



在此温度下,生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶型为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和无定型结构的微晶<sup>[25]</sup>。

对试验制备的白云石基多孔陶瓷物理参数进行测量表征,如表 3 所示。其中多孔陶瓷的显气孔率、平均孔径利用美国康塔仪器公司生产的 PoreMaster33 型孔径压汞仪,采用压汞法测量。

表 3 不同白云石与石英砂配比时多孔陶瓷性能参数

| Tab.3 Parameters of porous ceramic balls at different proportions of dolomite to quartz-sand |       |             |           |              |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------------|-----------|--------------|
| 编号                                                                                           | 骨料配比  | 平均孔径/<br>μm | 孔隙率/<br>% | 抗压强度/<br>MPa |
| &1                                                                                           | 30:70 | 3.468       | 40.1      | 7.42         |
| &2                                                                                           | 40:60 | 4.001       | 45.3      | 7.13         |
| &3                                                                                           | 45:55 | 4.365       | 46.8      | 6.89         |
| &4                                                                                           | 50:50 | 4.581       | 47.1      | 6.53         |

注:试验结果为每组多个样品测量数据的平均值,下同。

为了表征制得的多孔陶瓷的抗压强度,参考 GB/T 1964—1996《多孔陶瓷压缩强度试验方法》,在制备上述多孔陶瓷球的同时,采用相同的原料配比及干燥、烧制工艺,制备直径 20 mm、高 20 mm 的圆柱试样,加压面平整,两受压面平行,采用 WDS-5 型电子万能试验机进行抗压强度检测。

抗压强度计算公式为

$$P = \frac{F}{S} \quad (2)$$

式中  $P$ ——抗压强度,MPa

$F$ ——破坏负荷,N

$S$ ——试样受力面积, $\text{mm}^2$

从表 3 可以看出,随着多孔陶瓷骨料中白云石



含量的增多,尽管使用的发泡剂玉米粉的比例相同,但其孔隙率、平均孔径均逐渐增大,抗压强度逐渐减小。这是由于白云石经焙烧活化处理时,受热分解生成约占其质量 48% 的  $\text{CO}_2$ ,使陶瓷骨料发生较大的失重,并留下大量不规则的气孔。

为了解  $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体在白云石基多孔陶瓷表面的负载情况,利用 FEI Quanta 250 型场发射扫描电子显微镜进行表面微观形貌分析,如图 3 所示。

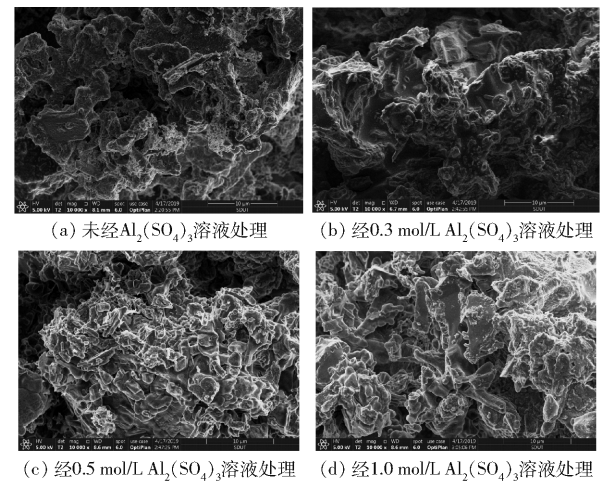


图3 白云石基多孔陶瓷表面 SEM 图

从图 3 可以看出,随着  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液浓度的提升, $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体附着在白云石基多孔陶瓷表面的数量增加, $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体较均匀分散在多孔陶瓷表面上,晶粒外观规整清晰, $\text{Al}_2\text{O}_3$  的引入对多孔陶瓷表面的基本形貌没有大的影响。

利用 XS100e 5700 型 X 射线荧光分析仪 (XRF),对经浓度 0.3、0.5、1.0 mol/L  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理、白云石与石英砂配比为 40:60 的白云石基多孔陶瓷  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载量进行检测,样品粉碎后压片处理。

与未经  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理时(样品  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载量为 0.73%)相比,随着  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液浓度的提高,白云石基多孔陶瓷负载  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的量显著增加,负载量分别为 2.58%、3.17%、4.05%,分别提高 353.42%、434.25% 和 554.79%,证明试验提出的多孔陶瓷负载  $\text{Al}_2\text{O}_3$  制备方法有效,同时由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  主要集中在白云石基多孔陶瓷的表面,对生物质热解过程会有明显的催化作用。

2 生物质催化热解试验

利用 SKZ-4-B 型恒温水平管式炉反应器进行生物质催化热解液化试验,系统原理如图 4 所示。该反应器由水平管式炉生物质热解装置和冷凝装置组成,试验时首先向热解装置内通入一段时间

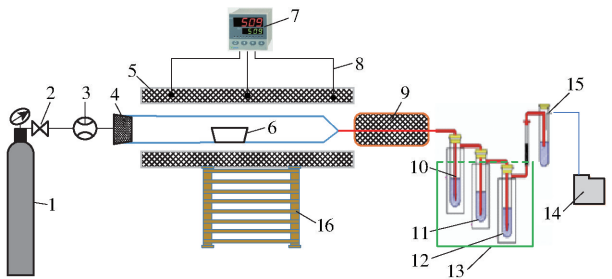


图4 水平管式炉生物质热解液化试验系统原理图  
Fig. 4 Experimental setup of biomass pyrolysis for liquid product

1. 氮气瓶 2. 阀门 3. 流量计 4. 橡皮塞 5. 水平管式炉反应器 6. 瓷舟 7. 温度控制器 8. 热电偶 9. 保温石英棉 10. 一级冷凝装置 11. 二级冷凝装置 12. 三级冷凝装置 13. 低温恒温冷凝槽 14. 热解气收集袋 15. 气体干燥器 16. 支架

的氮气造成无氧环境,将热解温度升至设定温度,然后将盛有玉米秸秆粉与白云石基多孔陶瓷的瓷舟放入,玉米秸秆粉与白云石基多孔陶瓷充分混合,两者质量比为 1:5。热解温度设定为 475℃,反应时间为 10 min,热解反应产生的气体在智能低温恒温槽内冷凝得到生物油,设定冷凝段温度为 -10℃,收集的生物油利用美国 Agilent 6890/5973 型 GC/MS 联用仪进行成分及含量分析,不可冷凝气体利用武汉四方光电科技有限公司的 3100 型红外气体分析仪对其成分及含量进行检测。

试验过程中,通入氮气的流速为 60 L/h,热解反应结束后,称量低温恒温槽内收集的生物油质量、瓷舟中生物炭的质量,分别计算出生物油、生物炭、不可冷凝生物气的产率  $Y_o$ 、 $Y_c$ 、 $Y_g$ ,计算公式分别为

$$Y_o = \frac{m_o}{M} \times 100\%$$
 (3)

$$Y_c = \frac{m_c}{M} \times 100\%$$
 (4)

$$Y_g = \frac{M - m_o - m_c}{M} \times 100\%$$
 (5)

式中  $m_o$ ——生物油质量,g  
 $m_c$ ——生物炭质量,g  
 $M$ ——试验用玉米秸秆粉的质量,g

2.1 试验设计及热解产物产率变化规律

为了考察试验制备的负载  $\text{Al}_2\text{O}_3$  白云石基多孔陶瓷的催化性能,进行如表 4 所示的试验设计,研究不同多孔陶瓷骨料白云石与石英砂配比、不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载量的白云石基多孔陶瓷对热解产物及分布的影响规律。

图 5 为不同多孔陶瓷骨料白云石与石英砂配比下,所得生物油、生物炭、不可冷凝生物气的产率变化情况。

从图 5 可以看出,当多孔陶瓷中白云石与石英

表 4 试验设计  
Tab. 4 Test scheme

| 编号 | 试验设计                                                            |
|----|-----------------------------------------------------------------|
| #1 | 纯玉米秸秆粉                                                          |
| #2 | &1 的多孔陶瓷 + 玉米秸秆粉                                                |
| #3 | &2 的多孔陶瓷 + 玉米秸秆粉                                                |
| #4 | &3 的多孔陶瓷 + 玉米秸秆粉                                                |
| #5 | &4 的多孔陶瓷 + 玉米秸秆粉                                                |
| #6 | 经 0.3 mol/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液处理的 &2 的多孔陶瓷 + 玉米秸秆粉 |
| #7 | 经 0.5 mol/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液处理的 &2 的多孔陶瓷 + 玉米秸秆粉 |
| #8 | 经 1.0 mol/L $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液处理的 &2 的多孔陶瓷 + 玉米秸秆粉 |

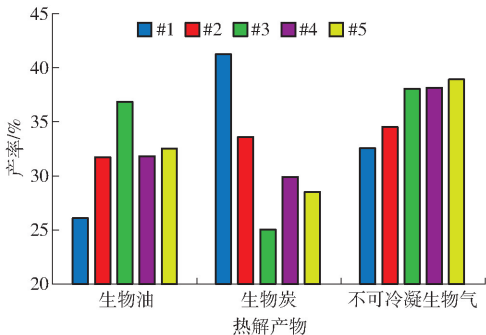


图 5 不同白云石与石英砂配比对热解产物产率的影响规律

Fig. 5 Effects of different proportions of dolomite to quartz-sand on yield of pyrolysis product

砂的配比分别为 30: 70、40: 60、45: 55、50: 50, 随着白云石在多孔陶瓷骨料中所占比例的增多, 生物油的产率先不断增多后又有所下降的趋势, 当白云石与石英砂的配比为 40: 60 时, 生物油产率最大, 为 36.85%, 与未使用催化剂相比, 生物油的产率均明显提升, 增长幅度分别为 21.88%、41.19%、22.34%、24.56%。热解产物生物炭的产率是先减小后又有所增大, 白云石与石英砂的配比为 40: 60 时产率最低, 为 25.11%, 与未使用催化剂相比, 生物炭产率的降低幅度分别为 18.50%、39.13%、27.42%、30.84%。不可冷凝生物气的产率则先明显提高后变化很小, 与未使用催化剂相比, 生物气产率的增长幅度分别为 5.88%、16.51%、16.78%、19.33%。

制备的白云石基多孔陶瓷可以有效提高生物油、不可冷凝生物气的产率, 降低生物炭的产率, 起到较好的催化作用, 但随着白云石在多孔陶瓷骨料中所占比例的不断增大, 由于煅烧白云石的机械强度差、易碎, 在多孔陶瓷表面的白云石含量反而有所减少, 造成催化性能变差。另外, 随着白云石在骨料中含量的增多, 制备的多孔陶瓷孔隙率和比表面积

也相应增大, 有利于玉米秸秆粉与白云石的充分接触, 从而提升催化效果。因此, 白云石基多孔陶瓷催化性能的提升, 需要综合考虑制备过程中白云石的损失与比表面积增大带来的交互影响, 并非白云石在骨料中所占比例越大催化性能越好。

图 6 为多孔陶瓷骨料白云石与石英砂的配比为 40: 60 时, 经不同浓度 0.3、0.5、1.0 mol/L 的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液负载处理, 将其用于玉米秸秆粉催化热解, 所得生物油、生物炭、不可冷凝生物气产率的变化情况。

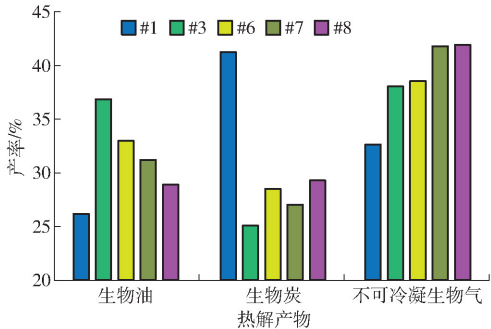


图 6 不同浓度  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理白云石基多孔陶瓷对热解产物产率的影响规律

Fig. 6 Effects of different  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  concentrations on yield of pyrolysis product

从图 6 可以看出, 随着处理白云石基多孔陶瓷的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液浓度的提高, 生物油的产率不断减小, 并与未经  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理相比, 生物油的产率均明显降低, 降低幅度分别为 10.69%、15.33%、21.55%, 但与未使用催化剂相比, 生物油的产率均有所提升。生物炭的产率先略有减小后又增加, 与未经  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理相比, 生物炭的产率略有提高, 增长幅度分别为 13.58%、7.72%、16.77%, 但与未使用催化剂相比, 生物炭的产率则明显降低。不可冷凝生物气的产率不断提高, 与未使用催化剂相比, 不可冷凝生物气的产率增加较大, 增长幅度分别为 18.13%、27.87%、27.93%, 但与未经  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理相比, 不可冷凝生物气的产率增加幅度不大。这充分表明了白云石基多孔陶瓷中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 有利于玉米秸秆粉热解过程中小分子物质及气体的生成, 从而降低生物油的产率, 提高不可冷凝生物气的产率。在上述热解过程中, 白云石与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的存在对于生物质热解产物的生成有显著的协同/竞争反应关系。

## 2.2 催化热解产物分布规律

### 2.2.1 生物油中有机物质分布规律

由于热解得到的生物油组分复杂, 目前已检测到的组分超过 400 种, 并且生物油中重质组分以现有技术难以直接全部检测<sup>[26]</sup>, 因此表 5 给出了不同

试验条件下,所得生物油经 GC/MS 联用仪检测得到的主要组分及相对含量,组分的离子色谱图选择峰面积大于 1%。

表 5 不同白云石与石英砂配比所得生物油主要组分及质量分数

Tab.5 Components and its relative content in bio-oil at different proportions of dolomite to quartz sand

| 生物油组分            | #1    | #3    | #6    | #7    | #8    |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 甲酸酞肼             | 9.48  | 8.09  | 7.75  | 11.87 | 13.03 |
| 乙酸甲酯             | 6.10  | 4.49  | 3.85  | 5.22  | 6.65  |
| 丙酸               | 1.17  | 1.00  | 1.25  | 1.56  | 1.76  |
| 1-羟基-2-丁酮        | 1.80  | 1.40  | 1.80  | 1.82  | 2.07  |
| 3-糠醛             | 4.77  | 4.85  | 5.79  | 6.26  | 6.46  |
| 2-呋喃甲醇           | 2.58  | 2.57  | 2.26  | 2.02  | 2.07  |
| 1,2-环戊二酮         | 1.68  | 2.04  | 1.89  | 2.11  | 2.23  |
| 2(5H)-呋喃酮        | 1.07  | 1.07  | 2.26  | 1.30  | 1.42  |
| 3-甲基环戊烷-1,2-二酮   | 2.62  | 2.72  | 3.23  | 3.41  | 1.32  |
| 苯酚               | 1.80  | 2.03  | 3.26  | 3.07  | 3.11  |
| 2-甲氧基苯酚          | 2.65  | 2.96  | 3.50  | 2.91  | 3.54  |
| 2-丁烯-1-醇         | 3.08  | 3.82  | <1    | 3.59  | 3.60  |
| 4-乙基苯酚           | 1.23  | 1.30  | 1.83  | 2.00  | 2.29  |
| 邻羟基肉桂酸           | 13.07 | 11.59 | 11.28 | 7.90  | 7.18  |
| 2-甲氧基-4-乙氧基苯酚    | 5.33  | 5.44  | 4.63  | 3.21  | 2.29  |
| 2,6-二甲氧基苯酚       | 3.93  | 4.16  | 4.72  | 3.93  | 3.54  |
| 4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚 | 1.35  | 1.15  | 2.88  | 3.93  | 3.54  |

由前述可知,当陶瓷骨料中白云石与石英砂的配比为 40:60 时,玉米秸秆粉热解所得生物油的产率较高,因此表 5 为白云石与石英砂配比 40:60,经 0.3、0.5、1.0 mol/L  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理的白云石基多孔陶瓷作为催化剂,所得生物油中主要组分的分布情况。可以看出,与未加入催化剂相比,部分主要目标产物的产率有所提高,如 1,2-环戊二酮、苯酚、2-丁烯-1-醇的相对含量从 1.68%、1.80%、3.08% 提高到 2.04%、2.03%、3.82%,增长幅度分别为 21.43%、12.78%、24.03%,目标产物的选择性提高。但同时部分目标产物的产率降低,如甲酸酞肼、乙酸甲酯、1-羟基-2-丁酮从 9.48%、6.10%、1.80%,降低到 8.09%、4.49%、1.40%,降低幅度分别为 14.66%、26.39%、22.22%,说明白云石基多孔陶瓷对于生物质热解反应产物生成规律的影响较为复杂。

当利用浓度 0.3、0.5、1.0 mol/L  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理的白云石基多孔陶瓷作为催化剂时,与未加催化剂、未经  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理相比,部分主要目标产物的产率显著增加,如 3-糠醛,其相对含量的增长幅度分别达到 21.38%、31.23%、35.43%。同样,苯酚、4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚的相对含量

也均有较大增加,说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的存在有利于酚类物质的生成。同时,部分目标产物的产率有显著减小趋势,如邻羟基肉桂酸、2-甲氧基-4-乙氧基苯酚,与未加催化剂相比,其相对含量的降低幅度分别达到 13.69%、39.56%、45.07% 和 13.13%、39.77%、57.04%。还有部分目标产物产率随着  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液浓度的提高,与未加催化剂相比,呈现先降低后升高,或先升高后降低的趋势,表明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的存在会促进目标产物的转化, $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载量的提高会影响生物质热解反应的平衡常数,进而影响产物的产率变化。

将热解得到的生物油(表 5)的主要组分进行分类,归纳为醇类、酮类、酚类、酸类和醛类,见图 7,分析热解反应条件对上述 5 类化合物的质量分数变化规律。

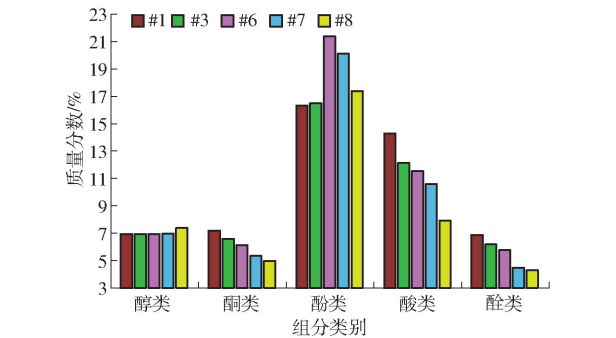


图 7 不同  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液浓度对生物油中化合物分布的影响结果

Fig.7 Effects of different  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  solution concentrations on production distribution of bio-oil

从图 7 可以看出,加入未经  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理的白云石基多孔陶瓷后,与不使用催化剂相比,酮类、酸类、醛类物质的相对含量均有较明显下降,降低幅度分别为 7.53%、14.74%、9.75%,酚类物质的含量略有增加。这是因为白云石的存在,促进了玉米秸秆粉在热解过程中脱羧基、脱羰基反应,大量含氧官能团以  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  形式脱除<sup>[21]</sup>,降低了生物油中化合物的氧含量和酸度。

另外,加入经浓度 0.3、0.5、1.0 mol/L  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理的白云石基多孔陶瓷后,随着  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理浓度的不断提高,与不使用催化剂相比,生物油中醇类物质的含量略有增加,增长幅度分别为 0.29%、1.60%、6.82%。酮类物质的相对含量逐渐降低,与不使用催化剂相比,降低幅度分别为 13.95%、25.10%、30.54%,与不经  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理相比,降低幅度分别为 6.94%、19.00%、24.89%,表明白云石与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  均能有效促进脱羰基反应,导致部分含氧官能团中氧元素脱除。酚类物质的相对含量随着  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理浓度的不断



提高而逐渐减小,但都与不使用催化剂、未经  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理时有显著提高。这说明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  对于生物油中酚类物质的生成作用较为复杂,在促进部分酚类物质生成的同时,也会促进部分酚类物质的转化,如 4-乙基苯酚、4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚与 2-甲氧基-4-乙烯基苯酚、2,6-二甲氧基-苯酚的变化规律是相反的。酸类物质的相对含量明显不断降低,与不使用催化剂、未经  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理相比,酸类物质的降低幅度分别为 18.82%、25.77%、44.37% 和 4.78%、12.93%、34.60%,这说明白云石与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  均可以促进酸类物质的转化,从而升高生物油的 pH 值。醛类物质的相对含量也逐渐降低,与不使用催化剂、未经  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理相比,醛类物质的降低幅度分别为 15.72%、34.64%、37.12% 和 6.61%、27.58%、30.32%。

2.2.2 不可冷凝生物气中组分含量变化规律

表 6 为不同热解试验条件下,不可冷凝生物气中主要成分及其含量的变化情况。

表 6 不可冷凝生物气中  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  体积分数  
Tab.6 Relative volume contents of  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2$  in bio-gas %

| 试验编号 | CO   | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | H <sub>2</sub> |
|------|------|-----------------|-----------------|----------------|
| #1   | 34.8 | 62.3            | 1.5             | 0.8            |
| #3   | 31.7 | 64.9            | 1.7             | 1.7            |
| #6   | 30.9 | 64.9            | 2.1             | 2.1            |
| #7   | 31.6 | 64.8            | 1.8             | 1.8            |
| #8   | 32.5 | 63.7            | 1.9             | 1.9            |

从表 6 可以得知,玉米秸秆粉热解所产生的不可冷凝生物气主要成分为  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ ,其中  $\text{CO}_2$  的体积分数最高,约占 63%,其次是  $\text{CO}$ ,约占 32%, $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  的体积分数很小。

加入白云石与石英砂配比为 40:60 的白云石基多孔陶瓷后,与不使用催化剂相比, $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  的体积分数提高,增长幅度分别为 4.17%、13.33% 和 112.5%, $\text{CO}$  的体积分数降低,降低幅度为 8.91%,这说明加入白云石可能有利于  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  正向反应的进行,从而提高  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  的量。另外,加入经 0.3、0.5、1.0 mol/L  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理的白云石基多孔陶瓷后,随着  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液浓度的提高, $\text{CO}$  的体积分数逐渐提

高,但与不使用催化剂相比则有明显降低,降低幅度分别为 11.21%、9.20%、6.61%。 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  的体积分数逐渐降低,但与不使用催化剂相比均有所提高,增长幅度分别为 4.17%、4.01%、2.25%、40%、20%、26.67% 和 162.5%、125%、137.5%。再次表明  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的存在有利于热解小分子气体的生成,从而提高不可冷凝生物气中  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  的体积分数。

3 结论

(1)提出以白云石与石英砂作为骨料制备白云石基多孔陶瓷催化剂,解决了煅烧白云石机械强度低的问题,抗压强度得到显著提升,经 0.3、0.5、1.0 mol/L  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液的浸渍处理,经煅烧活化后, $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体均匀分布在白云石基多孔陶瓷表面,并随  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液浓度的提高而负载量增大。

(2)在水平管式炉反应器上开展玉米秸秆粉催化热解液化试验,当白云石与石英砂配比分别为 30:70、40:60、45:55、50:50,随着白云石所占比例的增加,生物油的产率先增加、后减小,生物炭的产率先减小、后增大,不可冷凝生物气的产率不断增大。当白云石与石英砂配比为 40:60 时,生物油最大产率为 36.85%,生物炭最低产率为 25.11%。

(3)随着处理白云石基多孔陶瓷的  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液浓度的提高,生物油的产率不断减小,生物炭的产率先略有减小后又增加,不可冷凝生物气的产率不断提高。与未使用催化剂的相比,生物油的产率均有所提升,生物炭的产率则明显降低。

(4)加入经不同浓度  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理的白云石基多孔陶瓷后,随着  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理浓度的不断提高,生物油中醇类物质的相对含量略有增加,酮类、酸类、醛类物质的相对含量逐渐降低,酚类物质的相对含量逐渐减小。与不使用催化剂、未经  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液处理时相比,酚类物质的相对含量有显著提高。

(5)热解所产生的不可冷凝生物气主要成分为  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$ ,其中  $\text{CO}_2$  的体积分数最高,约占 63%, $\text{CO}$  约占 32%。加入白云石基多孔陶瓷后, $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  的体积分数提高, $\text{CO}$  的体积分数降低。

参 考 文 献

[1] KABIR G, HAMEED B H. Recent progress on catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass to high-grade bio-oil and bio-chemicals[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 70: 945–967.  
[2] 王芸, 邵珊珊, 张会岩, 等. 生物质模化物催化热解制取烯烃和芳香烃[J]. 化工学报, 2015, 66(8): 3022–3028. WANG Yun, SHAO Shanshan, ZHANG Huiyan, et al. Catalytic pyrolysis of biomass model compounds to olefins and aromatic hydrocarbons[J]. CIESC Journal, 2015, 66(8): 3022–3028. (in Chinese)  
[3] CHEN X, CHEN Y Q, YANG H P, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass: selective deoxygenation to balance the quality and

- yield of bio-oil[J]. *Bioresource technology*, 2018, 273: 153 – 158.
- [4] BI Dongmei, LI Bozheng, LIU Shanjian, et al. Influence of pyrolysis and torrefaction pretreatment temperature on the pyrolysis product distribution[J]. *Bioresources*, 2019, 14(1): 1185 – 1197.
- [5] PRAJITNO H, INSYANI R, PARK J, et al. Non-catalytic upgrading of fast pyrolysis bio-oil in supercritical ethanol and combustion behavior of the upgraded oil[J]. *Applied Energy*, 2016, 172: 12 – 22.
- [6] 张继宗, 常厚春, 常建民, 等. 生物油淀粉胶黏剂固化特性研究[J]. *化工学报*, 2018, 69(12): 5309 – 5315.  
ZHANG Jizong, CHANG Houchun, CHANG Jianmin, et al. Curing characteristics of bio-oil starch adhesive[J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(12): 5309 – 5315. (in Chinese)
- [7] ZHANG R, WANG H N, GAO J F, et al. High temperature performance of SBS modified bio-asphalt[J]. *Construction and Building Materials*, 2017, 144: 99 – 105.
- [8] WANG S R, DAI G X, YANG H P, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 62: 33 – 86.
- [9] ANCA-COUCÉ A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2016, 53: 41 – 79.
- [10] 王雅君, 李丽洁, 邓媛方, 等. 变速升温对玉米秸秆热解产物特性的影响[J/OL]. *农业机械学报*, 2018, 49(4): 337 – 342, 350.  
WANG Yajun, LI Lijie, DENG Yuanfang, et al. Effect of variable heating rate on pyrolysis process and product characteristics of corn stalk[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2018, 49(4): 337 – 342, 350. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20180439&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20180439&journal_id=jcsam). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.04.039. (in Chinese)
- [11] NAQVI S R, UEMURA Y, YUSUP S, et al. Catalytic consequences of micropore topology on biomass pyrolysis vapors over shape selective zeolites[J]. *Energy Procedia*, 2017, 105: 557 – 561.
- [12] KIM E, GIL H, PARK S, et al. Bio-oil production from pyrolysis of waste sawdust with catalyst ZSM – 5[J]. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 2017, 19(1): 423 – 431.
- [13] MANTE O D, AGBLEVOR F A. Catalytic conversion of biomass to bio-synchrude oil[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2011, 1(4): 203 – 215.
- [14] 黄锋, 李文志, 商丽敏, 等. Ru, Rh, Pd, Ni/PPh<sub>3</sub>均相催化精制生物油的试验研究[J]. *太阳能学报*, 2013, 34(1): 75 – 81.  
HUANG Feng, LI Zhiwen, SHANG Limin, et al. Upgrading of bio-oil by homogeneous catalysis with Ru, Rh, Pd, Ni/PPh<sub>3</sub> complexes catalysis[J]. *Acta Energiae Solaris Sinica*, 2013, 34(1): 75 – 81. (in Chinese)
- [15] SUNARNO, ROCHMADI, MULYONO P, et al. Catalytic cracking of the top phase fraction of bio-oil into upgraded liquid oil [C] // Aun/seed-net Regional Conference on Energy Engineering & the International Conference on Thermofluids. AIP Publishing LLC, 2016.
- [16] 樊永胜, 王佳伟, 朱雷, 等. 低温等离子放电与催化剂结合方式对生物油提质的影响[J/OL]. *农业机械学报*, 2019, 50(4): 290 – 297.  
FAN Yongsheng, WANG Jiawei, ZHU Lei, et al. Effect of compound modes of plasma discharge and catalysts on bio-oil upgrading[J/OL]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2019, 50(4): 290 – 297. [http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view\\_abstract.aspx?flag=1&file\\_no=20190433&journal\\_id=jcsam](http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20190433&journal_id=jcsam). DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2019.04.033. (in Chinese)
- [17] LAURA S, GARTZEN L, AITOR A, et al. Stability of different Ni supported catalysts in the in-line steam reforming of biomass fast pyrolysis volatiles[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 242: 109 – 120.
- [18] 周雷宇. 生物质催化热解制取生物油及其性能实验研究[D]. 南京: 南京师范大学, 2012.  
ZHOU Leiyu. Experimental study on production and properties of bio-oil by catalytic pyrolysis biomass[D]. Nanjing: Nanjing Normal University, 2012. (in Chinese)
- [19] LIN X N, ZHANG Z F, ZHANG Z J, et al. Catalytic fast pyrolysis of a wood-plastic composite with metal oxides as catalysts [J]. *Waste Management*, 2018, 79: 38 – 47.
- [20] 牛永红, 吴会军, 王忠胜, 等. 白云石催化成型松木的热解动力学研究[J]. *应用化工*, 2018, 47(2): 254 – 267.  
NIU Yonghong, WU Huijun, WANG Zhongsheng, et al. Research on pyrolysis dynamic of pine sawdust catalyzed by dolomite [J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(2): 254 – 267. (in Chinese)
- [21] LY H V, LIM D H, SIM J W, et al. Catalytic pyrolysis of tulip tree (*Liriodendron*) in bubbling fluidized-bed reactor for upgrading bio-oil using dolomite catalyst[J]. *Energy*, 2018, 162: 564 – 575.
- [22] CHARUSIRI W, VITIDSANT T. Upgrading bio-oil produced from the catalytic pyrolysis of sugarcane (*Saccharum officinarum* L) straw using calcined dolomite[J]. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2017, 6: 114 – 123.
- [23] LU Q, ZHANG Z B, YANG X C, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass impregnated with K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> to produce phenolic compounds: analytical Py – GC/MS study[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2013, 104(11): 139 – 145.
- [24] LIU Ziyun, WANG Lihong, JENKINS B M, et al. Influence of alkali and alkaline earth metallic species on the phenolic species of pyrolysis oil[J]. *BioResources*, 2017, 12(1): 1611 – 1623.
- [25] 吴艳, 李来时, 翟玉春. 硫酸铝晶体热分解行为及分解反应动力学研究[J]. *分子科学学报*, 2007, 23(6): 380 – 384.  
WU Yan, LI Laishi, ZHAI Yuchun. Thermal behavior and decomposition kinetics of Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 18H<sub>2</sub>O[J]. *Journal of Molecular Science*, 2007, 23(6): 380 – 384. (in Chinese)
- [26] 马文超, 王铁军, 徐莹, 等. 松木粉热解和生物油精制的实验研究[J]. *太阳能学报*, 2015, 36(4): 976 – 980.  
MA Wenchao, WANG Tiejun, XU Ying, et al. Fast pyrolysis of pine sawdust and bio-oil refinement[J]. *Acta Energiae Solaris Sinica*, 2015, 36(4): 976 – 980. (in Chinese)