

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2018.07.035

La 改性 MCM-41 在线催化提质生物油研究

李小华 胡超 张小雷 董良秀 蔡忆昔 邵珊珊
(江苏大学汽车与交通工程学院, 镇江 212013)

摘要: 选取油菜秸秆为试验原料,采用浸渍法对 MCM-41 分子筛进行不同负载量的 La 改性,利用 La/MCM-41 分子筛在两段式反应器上进行生物质真空热解在线催化提质制备生物油的试验研究。通过 XRD、SEM、Py-IR 等方法对 MCM-41 分子筛进行了表征分析,研究了金属 La 的引入对生物油有机相理化特性的影响。结果表明,经 La 改性后的 MCM-41 保持了载体高度有序的六方型结构,且 La/MCM-41 表面 B 酸和 L 酸的酸量进一步增强;La/MCM-41 分子筛能有效降低生物油有机相中酸、醛、酮类等物质的含量,提高烃类物质的含量;当 La 负载量为 5% 时,生物油有机相产率增加到 18.83%,pH 值显著提高并趋向中性,有机相热值高达 33.69 MJ/kg,有机相中烃类物质相对峰面积达到 34.59%,且以单环芳香烃为主。

关键词: 生物油; 改性 MCM-41; La; 理化特性; 催化提质

中图分类号: S216 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2018)07-0296-07

In-suit Catalytic Online Upgrading of Bio-oil over La/MCM-41

LI Xiaohua HU Chao ZHANG Xiaolei DONG Liangxiu CAI Yixi SHAO Shanshan
(School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: The rape straw was chosen as experiment materials, and different concentrations of La/MCM-41 were prepared by the impregnation method, then online upgrading of rape straw pyrolysis vapors was performed over La/MCM-41. The modified catalysts were characterized by XRD, SEM and Py-IR, respectively. The influence of the introduction of La on the physical and chemical characteristics of organic phase of bio-oil was analyzed. The results showed that La/MCM-41 had the standard MCM-41 structure and typically hexagonal ordered structure, the surface of La/MCM-41 had more acid of Bronsted acid sites and Lewis acid sites. The organic phase included a variety of organic compounds, such as acid, aldehyde, ketone, alcohols, hydrocarbons and others. The modified MCM-41 catalyst can effectively remove the acid, aldehyde and ketone contained in the bio-oil organic phase. At the same time, when the La was loaded up to 5%, the bio-oil organic phase achieved a high yield rate to 18.83% and better physicochemical properties. The heating value of organic phase was up to 33.69 MJ/kg and the content of hydrocarbon was increased significantly to 34.59% and mainly with monocyclic aromatics hydrocarbons, which reduced the content of oxygen in oxygenated compounds. The research result would provide the reliable theoretical basis and experimental basis for the efficient utilization of biomass and the further modification of MCM-41 molecular sieve.

Key words: bio-oil; modified MCM-41; La; physicochemical properties; catalytic upgrading

0 引言

近年来如何高效转换和清洁利用生物质能受到广泛关注^[1-3]。生物质快速热解液化技术可将固体转化为液相产物——生物油^[4-5],但是由于直接热解液化制备的生物油存在热值低、腐蚀性强、

黏度大、含氧量高等问题,导致生物油品质差、化学性质不稳定,难以直接用作发动机燃料^[6-8]。目前,对生物油提质主要采用催化加氢、催化热解等方法。其中,催化加氢通常采用贵金属作为催化剂,导致成本提高;而催化热解主要采用沸石类催化剂,但沸石类微孔分子材料,孔道尺寸较小,限

收稿日期: 2018-01-02 修回日期: 2018-01-24
基金项目: 国家自然科学基金项目(51706090)和江苏省高等学校自然科学研究重大项目(17KJA470002)
作者简介: 李小华(1971—),男,副教授,主要从事发动机工作过程及排放控制与生物质能研究,E-mail: lixiaohua@ujs.edu.cn

制了有机大分子或生物大分子领域的催化和吸附等应用^[9]。MCM-41 介孔分子筛孔径均匀,具有较高的比表面积和较大的吸附容量,有利于分子的扩散,是优良的催化剂载体^[10]。刘莎等^[11]以油菜秸秆为原料,选用 MCM-41 作为分子筛催化剂,对油菜秸秆真空热解得到的生物油进行在线提质,结果表明,经 MCM-41 分子筛提质后的生物油,有机相产率高达 15.84%,热值达 31.08 MJ/kg。催化剂较好地改善了生物油的品质,降低了其含氧量及酸性,增加了烃类物质的含量。常聪等^[12]以小球藻为原料,利用 MCM-41 在固定床反应器上制取生物油,结果表明,与无催化剂相比,MCM-41 催化使生物油产率降低 7.06%,热值提高近 8%。相关研究表明,纯硅介孔分子筛 MCM-41 离子交换能力低,热稳定性较差,除表面羧基有微弱酸性外,基本不表现酸性,缺乏酸性中心^[13]。而引入稀土改性可以改善分子筛热稳定性,提高催化剂表面酸含量。YU 等^[14]利用 Me-Al-MCM-41(Me 为 La,Ni 或 Fe)介孔催化剂催化热解大豆油,结果表明,La-Al-MCM-41 具有良好

的脱氧效果,烷烃和烯烃的选择性最高。HAN 等^[15]利用 La/MCM-41 探究其催化 Ni 基甲烷化的性能,结果表明,La 的引入明显减少催化剂中沉积碳的含量。

目前,利用改性 MCM-41 分子筛催化热解生物物质的研究较少。本文通过浸渍法制备 La 改性的 MCM-41,并且利用 La/MCM-41 在两段式反应器上进行在线催化提质生物物质真空热解蒸气制备生物油的研究,并探究 La 改性 MCM-41 对生物油理化特性、有机相产率和组成成分的影响,以期为生物物质能的高效转化和 MCM-41 介孔分子筛的进一步改性研究提供试验和理论基础。

1 试验系统与方法

1.1 试验原料

选用油菜秸秆为原料,将其粉碎成粒径为 0.3~0.9 mm 的试样,并置于恒温干燥箱中在 105℃ 下干燥 24 h 后备用。油菜秸秆的元素分析和工业分析结果如表 1 所示。

表 1 油菜秸秆的工业分析和元素分析
Tab.1 Proximate and ultimate analyses of rape straw

工业分析(质量分数)/%				元素分析(质量分数)/%					高位热值/ (MJ·kg ⁻¹)
水分	挥发分	灰分	固定碳	C	H	O	N	S	
6.12	72.84	3.69	17.35	42.22	5.53	51.77	0.41	0.07	15.92

1.2 改性 MCM-41 的制备和表征

1.2.1 改性 MCM-41 的制备

选用介孔分子筛 MCM-41(硅铝比为 50)为原料,将 MCM-41 研磨至粒径为 0.9~1.6 mm,并置于 105℃ 恒温干燥箱内干燥 2 h,密封保存备用。配制不同浓度的硝酸镧溶液,称取一定量的 MCM-41 分别浸渍到不同浓度的硝酸镧溶液中,水浴温度为 60℃,利用搅拌机搅拌 4 h;经充分过滤和洗涤后,将催化剂置于 80℃ 的干燥箱干燥 12 h,将干燥后的改性 MCM-41 置于马弗炉中,设置炉内温度为 550℃,持续焙烧 4 h,制得 3 种负载量的 La/MCM-41,分别为 La(1)/MCM-41、La(5)/MCM-41、La(10)/MCM-41,其中 1、5、10 表示 La 的负载量(质量分数)。

1.2.2 改性 MCM-41 的表征

采用 RINT2000 vertical goniometer 型 X 射线衍射仪进行 XRD 测试;采用 JSM-6010PLUS/LA 型扫描电镜进行 SEM 测试,观察催化剂晶粒的微观形貌;采用 PE Frontier 型红外光谱仪配合原位真空吸附系统装置脱附系统对分子筛进行 Py-IR 分析,测定改性前后 MCM-41 分子筛的 B 酸和 L 酸分布。

1.3 试验装置及方法

本文在课题组前期研究工作的基础上,采用较优化的热解及催化提质工艺条件:热解和催化温度均为 500℃,升温速率为 20℃/min,体系压力为 7.0 kPa,催化床层高度为 2.7 cm^[11,16]。

试验所用生物物质真空热解蒸气及在线催化系统如图 1 所示。该系统包括热解反应装置、催化反应装置、温控装置、冷凝收集装置、过滤装置、氮气瓶、温控冷阱以及真空泵等^[17]。催化和热解反应装置

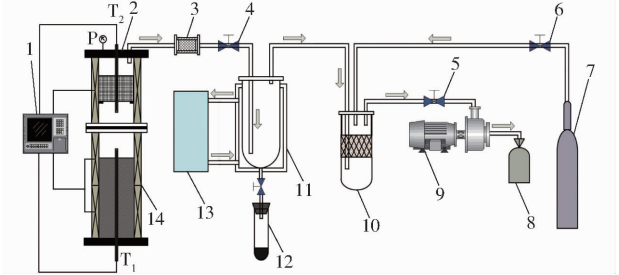


图 1 生物物质真空热解及在线催化提质系统示意图
Fig.1 Schematic diagram of vacuum pyrolysis and catalytic upgrading system

1. 温控装置 2. 催化反应器 3. 过滤器 4~6. 截止阀 7. 氮气瓶 8. 集气袋 9. 真空泵 10. 稳压筒 11. 冷却塔 12. 生物油收集器 13. 冷阱 14. 热解反应器

呈上下两段式布置,连接处采用石棉垫片以保证气密性,并起到隔热作用。

试验开始前,将油菜秸秆填入热解反应装置中,将改性后的催化剂置于催化反应装置中,将温控冷阱调至 -20°C ,开启真空泵使试验体系内部压力降至 5.0 kPa 。热解反应前,先将催化反应装置加热至 550°C 预热 1 h 。然后以 $20.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率加热热解装置,热解终温度设置为 500°C 并保温 $45\text{ min}^{[18]}$;在此过程中,油菜秸秆被迅速裂解,生成热解蒸气,在负压环境中热解蒸气在催化剂作用下进行催化提质,经冷凝收集系统充分冷却(冷却温度为 -20°C)后得到生物油,不可凝气体经真空泵排出并用集气袋收集。热解结束后,关闭真空泵和截止阀 5,打开截止阀 6,向装置内通入 N_2 以确保催化剂及产物不会与空气接触发生反应而导致催化剂性质及生物油品质的改变。待试验装置冷却至室温(20°C),收集试管中液相产物出现的明显分层,上层为油相物质,下层为水相物质。利用二氯甲烷(CH_2Cl_2)为萃取剂,对液相产物中的有机物进行萃取分离,同时清洗收集装置、过滤器以及部分管路,将萃取液及清洗液于 40°C 恒温水浴条件下蒸发去除二氯甲烷,最终剩余液体即为生物油的有机相产物。将无催化剂真空热解制取生物油有机相产物记为 Y_0 , $\text{MCM}-41$ 单独催化所制取的生物油有机相产物记为 Y_1 ,利用 $\text{La}(1)/\text{MCM}-41$ 、 $\text{La}(5)/\text{MCM}-41$ 、 $\text{La}(10)/\text{MCM}-41$ 催化所制取的生物油有机相产物分别记为 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 。为提高试验的准确性,在相同的条件下重复 3 次试验,结果取平均值。试验结束后,以油菜秸秆的质量为基准,称量液体产物计算液相产率 Y_L 以及有机相产率,称量热解残炭质量计算固相产率 Y_S ,最终计算得到气相产率 Y_G 。计算公式为

$$Y_L = m_1/m_0 \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_S = m_2/m_0 \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_G = 1 - Y_L - Y_S \quad (3)$$

式中 m_0 ——油菜秸秆原料质量

m_1 ——生物油质量

m_2 ——残炭质量

1.4 生物油有机相测定

1.4.1 理化特性

采用 $\text{ZDHW}-5\text{G}$ 型氧弹式量热仪测定生物油有机相的高位热值,采用 EA3000 型元素分析仪测定生物油有机相的元素含量,采用数显 pH 计测定生物油有机相的 pH 值,采用毛细管黏度计测定生物油有机相的运动黏度,采用比重管法测定生物油有机相的密度。

1.4.2 有机相成分

采用 $\text{Agilent } 7890\text{A}/5975\text{C}$ 型气质联用分析仪($\text{GC}-\text{MS}$)对精制生物油有机相成分进行分析。 GC 分析条件为:采用 $\text{HP}-5$ 型毛细管柱,载气 He 流量为 $1\text{ mL}/\text{min}$,进样口温度为 250°C ,溶剂延迟时间为 3 min 。 MS 分析条件为:离子源温度为 230°C ,传输线温度为 250°C ,电离方式为 EI ,电子轰击能量为 70 eV ,扫描质量(质荷比)为 $30\sim 500$,扫描时间为 1 s 。升温程序为: 40°C 保持 2 min ,然后以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 100°C ,然后以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 250°C 并保持 5 min 。

2 结果与分析

2.1 催化剂表征分析

2.1.1 X 射线衍射(XRD)

改性前后 $\text{MCM}-41$ 的 XRD 衍射图谱如图 2 (图中 2θ 为衍射角)所示。由图 2 可见,改性后的 $\text{MCM}-41$ 的 XRD 衍射谱与未改性的 $\text{MCM}-41$ 介孔分子筛峰型大体一致,均出现 3 个明显的峰:在较低衍射角 $2\theta = 2.3^{\circ}$ 附近出现一个较强的衍射峰,其对应 $\text{MCM}-41$ 介孔分子筛(100)晶面衍射峰;在较高衍射角 3.7° 、 4.3° 附近出现 2 个强度相对较弱的衍射峰,分别对应 $\text{MCM}-41$ 介孔分子筛(110)、(200)晶面衍射峰,表明经 La 改性后的 $\text{MCM}-41$,保持了 $\text{MCM}-41$ 六方有序介孔结构和典型的六方型晶胞结构。改性后,随 La 负载量的增加,各催化剂特征衍射峰强度逐渐减弱,这是因为部分稀土离子取代分子筛骨架中少量 Si ,使孔道平均尺寸增大并导致介孔硅骨架失稳,最终使六方排列的 $\text{MCM}-41$ 介孔结构有序性下降。

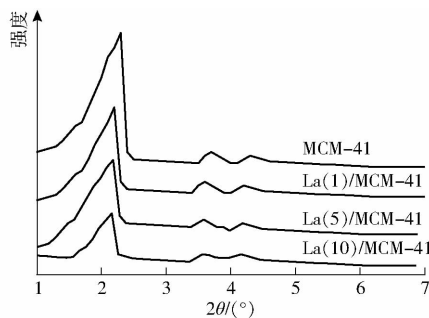


图 2 改性前后 $\text{MCM}-41$ 的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of $\text{MCM}-41$ and modified $\text{MCM}-41$

2.1.2 扫描电子显微镜(SEM)

改性前后 $\text{MCM}-41$ 的扫描电镜图如图 3 所示。图 3a 中 $\text{MCM}-41$ 介孔分子筛形貌为较规则的球形颗粒,且晶粒粒径较小,球形颗粒团聚后形成疏松多孔、不规则的形状结构。图 3b~3d 中各 $\text{La}/\text{MCM}-41$

的晶体形貌与 MCM-41 基本一致,分子筛球形颗粒团聚成不规则的团簇,构成团簇的球形颗粒大小不一。由于 La^{3+} 半径大于 Si^{4+} 半径,所以改性后的 La/MCM-41 球形颗粒尺寸比 MCM-41 略大。随着 La 负载量的增加,试样晶粒大小均匀性、形状规整性和有序性逐渐降低。

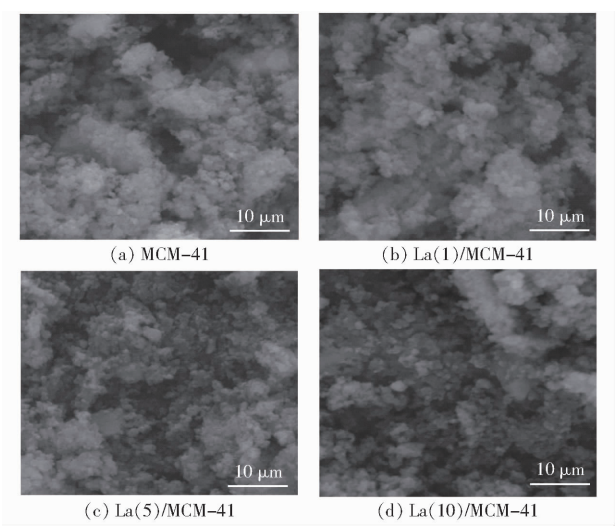


图 3 改性前后 MCM-41 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of MCM-41 and modified MCM-41

2.1.3 吡啶红外 (Py-IR)

采用吡啶红外光谱法测定改性前后 MCM-41 分子筛表面酸中心的类型及酸量,其谱图如图 4 所示。由图 4 可知,对于 MCM-41 来说,在波数为 $1\,445\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 附近吸收峰可归属为吡啶与 MCM-41 表面羟基通过氢键发生相互作用时的吸收峰, $1\,455\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,623\text{ cm}^{-1}$ 附近为 L 酸的特征吸收峰, $1\,545\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,639\text{ cm}^{-1}$ 附近为 B 酸的特征吸收峰,而 $1\,492\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰则是 B 酸和 L 酸中心共同特征吸收峰。这表明改性后分子筛的 B 酸和 L 酸都发生了不同程度的变化,未改性的分子筛 B 酸和 L 酸的酸性很低,而改性后,由于负载 La 的高电荷密度提高了催化剂酸性位点的活性,因此表面的 B 酸和 L 酸均有所增加,且随负载量的增加,催化剂上 L 酸中心的数量不断增加,B 酸中心的变化不明显。

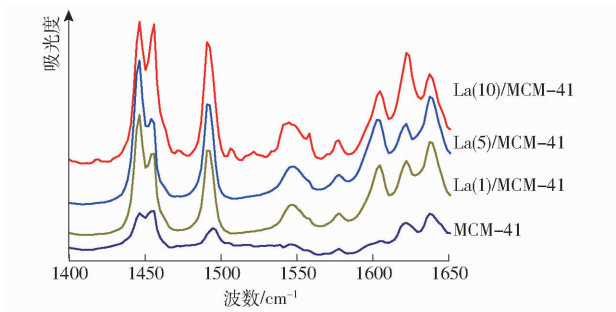


图 4 改性前后 MCM-41 的吡啶红外光谱图

Fig. 4 Py-IR spectra of pyridine adsorption on MCM-41 and modified MCM-41

2.2 生物油产率及理化特性

不同负载量 La 改性 MCM-41 催化热解生物油的产物产率分布如图 5 所示。由图 5 可以看出,利用 La 改性 MCM-41 催化提质时,产物中气相产率增加,液相产率和有机相产率都减少,而固相产率相差不大,表明了热解反应的一致性。在催化提质过程中,热解气中含氧有机物中的氧主要转化为 H_2O 。当采用 MCM-41 对生物质进行催化热解时,气相产率为 40.04%,有机相产率为 22.75%;而经过 1%、5%、10% 的 La 改性 MCM-41 催化提质后,气相产率分别为 43.52%、45.7%、43.84%,有机相产率分别为 20.68%、18.83%、19.12%,对比可以看出,La(5)/MCM-41 催化热解所得气相产率最高。这是由于 MCM-41 本身具有较大的比表面积和孔径,能够有效热解大分子物质,促进更多热解气发生脱水反应;而引入 La 后,酸性增强,提高了分子筛中的活性位点,有利于脱氢脱氧反应,促进热解蒸气产生更多的水和一些不可凝气体;而 La 负载量达 10% 时,影响了 Si-O-Si 结构单元振动,从而降低了水分和气相产物的产率。

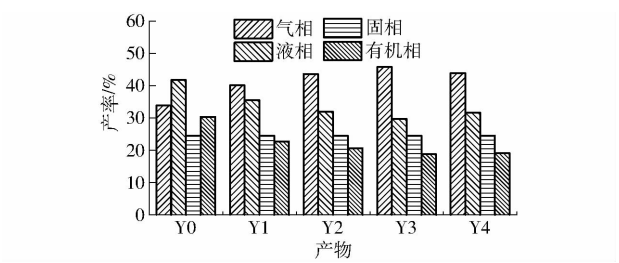


图 5 改性 MCM-41 催化热解产物分布

Fig. 5 Product distribution with modified MCM-41

利用 La 改性前后 MCM-41 催化提质生物油有机相的理化特性如表 2 所示。由表 2 可见,La 改性 MCM-41 后催化提质的生物油有机相密度明显降低,接近于柴油的密度,表明燃料的喷射雾化效果得到改善;Y0 中含有较多的羧酸类物质,使生物油呈现出较强的酸性,且运动粘度较高;Y1、Y2、Y3、Y4 中的 pH 值均有所提高并趋向中性,同时运动黏度明显降低,处于柴油的运动黏度范围内,表明 La 改性后的 MCM-41 分子筛具有良好的脱酸能力,催化提质所得生物油有机相表现出良好的流动性;其中,Y3 的运动黏度最低,为 $5.51\text{ mm}^2/\text{s}$;经 La 改性 MCM-41 催化所得生物油有机相的高位热值均得到明显的提升,其中 Y3 的高位热值高达 33.69 MJ/kg ,表明 La(5)/MCM-41 脱氧能力较强。

2.3 生物油有机相 GC-MS 分析

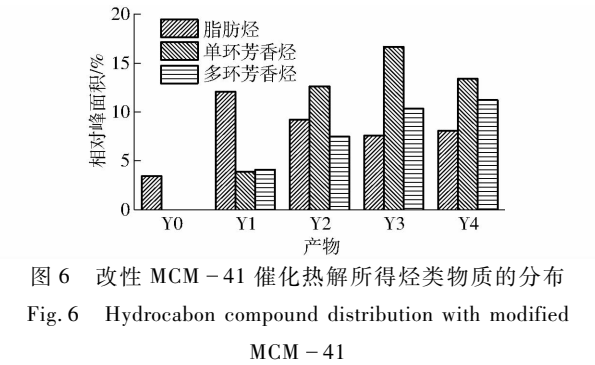
通过 GC-MS 对各组生物油进行有机相分析。按有机物类别可将烃类物质分为 3 大类:单环芳香烃、多环芳香烃和脂肪烃类。图 6 为采用统计归类

表 2 生物油有机相理化特性

Tab.2 Physicochemical properties of bio-oil organic phase with different zeolite catalysts

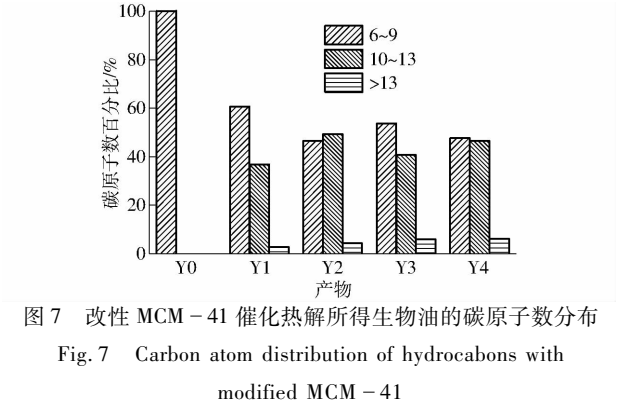
参数	数值				
	Y0	Y1	Y2	Y3	Y4
密度 $\rho/(g \cdot cm^{-3})$	1.16	0.98	0.96	0.95	0.96
pH 值	2.12	5.12	5.24	5.48	5.51
运动粘度 $/(mm^2 \cdot s^{-1})$	8.36	5.88	5.60	5.51	5.56
高位热值 $/(MJ \cdot kg^{-1})$	26.52	32.85	32.86	33.69	32.78
C 质量分数/%	60.06	74.23	74.63	75.38	74.78
H 质量分数/%	9.13	7.95	8.03	8.21	8.14
O 质量分数/%	30.81	17.82	17.34	16.41	17.08

方法得出的生物油有机相中不同烃类含量对应的峰面积分布图。由图 6 可知,Y0 中烃类物质含量最低,且主要为脂肪烃。经 MCM-41 催化提质后,Y1 中烃类物质含量有较大的增加,仍以脂肪烃为主。这主要是由于 MCM-41 分子筛具有较大的孔径和较弱的酸性,一方面有利于大分子裂解成小分子,产生脂族基团而生成烃类物质,另一方面有利于脂肪酸发生脱酸反应生成烃,同时伴随着芳香族类物质开环而形成链状物质^[19]。经 La 改性后的 MCM-41 催化提质,Y2、Y3 中的烃类物质含量显著提高,且烃类物质均以单环芳香烃为主。其中,Y3 中烃类物质和单环芳香烃含量均最高。这是因为引入 La 元素可以提高催化剂对热解气中高热值烃类的选择性,同时改性后的 MCM-41 酸性增强,活性位点增多,使得含氧化合物脱甲基、脱水反应作用增强,导致单环芳香烃的含量明显上升;当 La 负载量为 10% 时,催化剂总酸量过多,使裂解反应剧烈,在脱氧的同时消耗了大量有效氢,使热解气二次裂解和转化现象减弱,对轻烃类物质的选择性变差,Y4 中单环芳香烃的含量下降。



对改性前后催化提质的生物油有机相中烃类物质碳原子数分布进行统计,结果如图 7 所示。由于生物质直接热解,热解气未能有效地进行裂解、脱氧等反应,导致 Y0 中的脂肪烃类物质质量分数仅为 3.4%,其碳原子数分布在 6~9 之间。利用 MCM-41 催化热解,热解气发生了脱氧等反应,使

得烃类含量和组分中多环芳香烃均增加,同时也导致了 Y1 中烃类物质碳原子数为 10~13 的化合物进一步增加,且开始出现碳原子数 13 以上的化合物。La 负载量为 1% 时,单环芳香烃易发生聚合反应形成多环芳香烃,使碳原子数为 10~13 的化合物含量增加。Y3 中 La 负载量增加到 5% 时,碳原子数 10 以上的大分子物质在催化剂表面和孔道内的酸性位点上发生反应,使碳原子数为 6~9 的化合物含量增加。Y4 中,催化剂酸性增强使其热解能力进一步增强,热解气中更多的大分子物质易于发生分解,同时介孔数量减少,二次热解能力减弱,多环芳香烃含量增高,导致碳原子数为 10~13 的化合物增加。由图 7 可见,经适当浓度 La(5)/MCM-41 提质的生物油中,碳原子数为 6~9 的烃类化合物含量较高且以单环芳香烃为主,表明其具有较高的活性位点反应效率,对大分子物质具有较好的热解效果。



生物油有机相产物峰面积分布如图 8 所示。有机相中主要成分可分为目标产物烃类物质和非目标产物含氧物质。其中,生物油中含氧化合物种类较多,主要包括酸、醛、酮、酚、醇、呋喃等有机物,而酸、醛、酮类具有较强的反应活性,影响生物原油的稳定性,所以应尽量减少各类含氧化合物的含量,使其尽可能多地转化为烃类物质^[20]。由图 8 所示,与未经催化的生物油相比,经 MCM-41 催化提质后,烃类物质相对峰面积从 3.4% 提升到 20.01%。经 La 改性 MCM-41 催化提质后,烃类的相对峰面积进一步提高,分别为 29.29%、34.59%、32.68%。因生物油中的酸类物质具有较强的腐蚀性,所以,应尽量减少生物油中的酸类物质。在使用 MCM-41 分子筛催化提质后,酸类物质产率由原油的 3.85% 减少至 2.74%,表明酸性物质在 MCM-41 的活性位点上发生了较好的脱羧基反应。相比于未改性催化剂提质的生物油有机相,改性提质后的生物油中酸类物质含量进一步降低。羰基类物质(醛、酮)反应活性较高,当其含量较高时,生物油稳定性下降。生物原油中有机相羰基类化合物含量较高,改性后,各组

生物油有机相中羰基类化合物由原油中的 18.28% 分别降至 12.81%、10.27%、9.61%、9.77%。

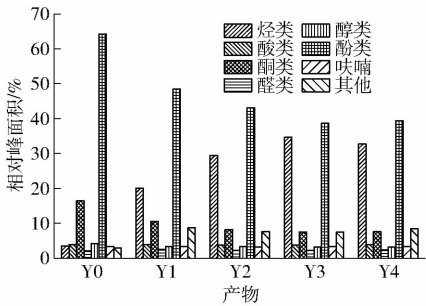


图 8 改性 MCM-41 催化热解所得生物油有机相的分布
Fig.8 Organic phase product distribution with modified MCM-41

生物油有机相中含氧化合物氧原子数分布如图 9 所示。生物油含氧量是决定其热值的重要因素，降低含氧量是提高热值的主要途径^[21-22]。因此，应尽量脱除含氧化合物中的氧原子。由图 9 可知，改性提质后，生物油有机相的含氧化合物的含量明显下降且 Y3 最低，以氧原子数为 1 或 2 的含氧化合物为主，表明改性后 La(5)/MCM-41 分子筛的脱氧能力得到较大提升。

3 结论

(1) 经 La 改性后的 MCM-41 保持了载体高度

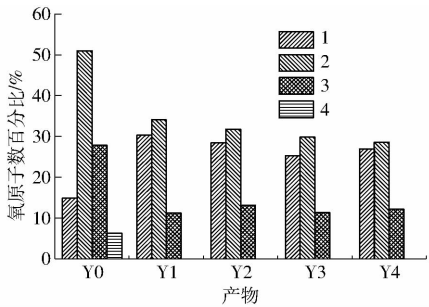


图 9 改性 MCM-41 催化热解所得生物油中含氧化合物的氧原子数分布
Fig.9 Oxygen atom distribution of oxygen-contained compound with modified MCM-41

有序的六方型结构，负载均匀且团聚成松散的孔道结构，La/MCM-41 表面 B 酸和 L 酸的酸量进一步增强。

(2) 与无催化剂和未改性的 MCM-41 相比，La 改性 MCM-41 催化所得的精制生物油液相产率降低，气相产率提高，有机相密度降低，pH 值升高，运动粘度降低，热值升高。尤其以负载量为 5% 时，生物油热值最高，为 33.69 MJ/kg。

(3) 当负载量为 5% 时，La/MCM-41 催化提质所得的生物油有机相的烃类物质相对峰面积最高，为 34.59%，且烃类物质中单环芳香烃含量最高，含氧化合物的含量明显降低。

参 考 文 献

1 路冉冉,商辉,李军. 生物质热解液化制备生物油技术研究进展[J]. 生物质化学工程, 2010, 44(3): 54-59.
LU Ranran, SHANG Hui, LI Jun. Research progress on biomass pyrolysis technology for liquid oil production[J]. Biomass Chemical Engineering, 2010, 44(3): 54-59. (in Chinese)

2 朱锡锋. 生物质热解液化技术与发展趋势[J]. 新能源进展, 2013, 1(1): 32-37.
ZHU Xifeng. Research development of biomass fast pyrolysis[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2013, 1(1): 32-37. (in Chinese)

3 谭顺,张志军,孙剑平,等. HZSM-5 生物质催化裂解的近期研究进展[J]. 催化学报, 2013, 34(4): 641-650.
TAN Shun, ZHANG Zhijun, SUN Jianping, et al. Recent progress of catalytic pyrolysis of biomass by HZSM-5[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2013, 34(4): 641-650. (in Chinese)

4 EL-BARBARY M H, PHILIP H S, LEONARD I. Characterization of fast pyrolysis bio-oils produced from pretreated pine wood [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 2009, 154(1): 3-13.

5 许慎敏,陈慧,梁宝臣,等. MCM-41 分子筛负载不同碱金属催化合成生物柴油性能比较[C]. 青岛:全国青年催化学术会议, 2007.
XU Shenmin, CHEN Hui, LIANG Baochen, et al. Comparison of catalytic synthesis of biodiesel from MCM-41 molecular sieve with different alkali metals [C]. Qingdao: National Youth Conference on Catalysis, 2007. (in Chinese)

6 ZHANG Q, CHANG J, WANG T J, et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research [J]. Energy Conversion and Management, 2010, 48(1): 87-92.

7 MOHAMMAD S, BAKHTIYOR N, KUNIO Y. A review of production and upgrading of algal bio-oil [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 58(1): 918-930.

8 张伟,赵增立,郑安庆,等. 生物油储存稳定性实验研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(2): 184-189.
ZHANG Wei, ZHAO Zengli, ZHENG Anqing, et al. Characterization and storage stability analysis of bio-oil[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(2): 184-189. (in Chinese)

9 赵彬,王向宇. 用于氧化反应的改性介孔分子筛 MCM-41 研究进展[J]. 工业催化, 2013, 21(1): 1-5.
ZHAO Bin, WANG Xiangyu. Advances in modification of mesoporous molecular sieve MCM-41 for oxidation reaction[J].

Industrial Catalysis, 2013, 21(1): 1-5. (in Chinese)

10 KRESGE C T, LEONOWICZ M E, ROTH W J, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism[J]. Nature, 1992, 359(6397): 710-712.

11 刘莎,蔡忆昔,樊永胜,等. MCM-41 分子筛在线提质生物油工艺优化及耐久性分析[J]. 林产化学与工业, 2016, 36(4): 55-63.

LIU Sha, CAI Yixi, FAN Yongsheng, et al. Optimization of online upgrading of bio-oil with MCM-41 and catalyst durability analysis[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2016, 36(4): 55-63. (in Chinese)

12 常聪,郭庆杰,王许云,等. MCM-41/H β 分子筛对小球藻制备生物油的催化热解[J]. 青岛科技大学学报:自然科学版, 2014, 35(3): 270-276.

CHANG Cong, GUO Qingjie, WANG Xuyun, et al. Study on catalytic pyrolysis of chlorella to bio-oil with MCM-41/H β as catalyst[J]. Journal of Qingdao University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2014, 35(3): 270-276. (in Chinese)

13 张伟. 介孔分子筛 MCM-41 改性及应用研究进展[J]. 广州化工, 2014, 42(1): 30-31.

ZHANG Wei. Research progress of mesoporous molecular sieve MCM-41 modification and application[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(1): 30-31. (in Chinese)

14 YU F W, GAO L C, WANG W J, et al. Bio-fuel production from the catalytic pyrolysis of soybean oil over Me-Al-MCM-41 (Me=La, Ni or Fe) mesoporous materials [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 104(11): 325-329.

15 HAN Y, WEN B, ZHU M Y, et al. Lanthanum incorporated in MCM-41 and its application as a support for a stable Ni-based methanation catalyst[J]. Journal of Rare Earths, 2017, 7(16): 59-72.

16 樊永胜,蔡忆昔,李小华,等. 真空热解工艺参数对生物油产率的影响研究[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(1): 79-85.

FAN Yongsheng, CAI Yixi, LI Xiaohua, et al. Influence of process parameters on bio-oil yield by vacuum pyrolysis [J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2014, 34(1): 79-85. (in Chinese)

17 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)

18 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, 43(5): 567-574.

LI Xiaohua, CHEN Lei, FAN Yongsheng, et al. Study on preparation of refined oil by upgrading of pyrolytic vapor using Zn-P/HZSM-5 zeolite[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(5): 567-574. (in Chinese)

19 李望良,柳云骐,刘春英,等. MCM-41 负载 Mo-Ni-P 催化剂的加氢性能[J]. 石油学报(石油加工), 2004, 20(2): 69-74.

LI Wangliang, LIU Yunqi, LIU Chunying, et al. Hydrogenation properties of Mo-Ni-P catalyst on MCM-41 supported [J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2004, 20(2): 69-74. (in Chinese)

20 李小华,王嘉骏,樊永胜,等. Fe,Co,Cu 改性 HZSM-5 催化热解制备生物油实验[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(2): 305-313. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20170241&flag=1. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.02.041.

LI Xiaohua, WANG Jiajun, FAN Yongsheng, et al. Fe, Co and Cu modified HZSM-5 catalysts for online upgrading of pyrolysis vapors from rape straw[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(2): 305-313. (in Chinese)

21 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)

22 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-fraction 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)