

# 生物质快速热解产物在线催化提质研究

陆强, 朱锡锋\*, 李文志, 张颖, 陈登宇

中国科学技术大学安徽省生物质洁净能源重点实验室, 合肥 230026

\* 联系人, E-mail: [xfzhu@ustc.edu.cn](mailto:xfzhu@ustc.edu.cn)

2008-11-19 收稿, 2009-01-18 接受

国家科技支撑计划(编号: 2007BAD34B02)、国家重点基础研究发展计划(编号: 20007CB210203)和中国科学院知识创新工程(编号: KGCX2-YW-330)资助项目

**摘要** 采用 Py-GC/MS(裂解-气相/质谱联用)装置实现了四种生物质原料(杉木、杨木、棉花杆和稻壳)的快速热解以及热解气组分的在线检测, 研究了这四种原料热解产物的差别, 并考察了两种微孔分子筛(HZSM-5 和 HY)和三种介孔催化剂( $ZrO_2$  &  $TiO_2$ , SBA-15 和 Al/SBA-15)对棉花杆热解气在线催化裂解的效果. 结果表明, 不同生物质原料热解产物的种类和含量都有一定的差别; 棉花杆热解气经催化裂解后, 产物组成发生了较大的变化, 如左旋葡聚糖、羟基乙醛和羟基丙酮等的产率都有较大的下降, 而烃类产物的产率都有一定的增加; 两种微孔分子筛催化剂都具有较好的催化脱氧功效, 热解气经其催化裂解后形成了大量的芳香烃类产物; 而三种介孔催化剂则能够大幅度地促进呋喃、糠醛等小分子呋喃类产物的形成, 同时也增加了乙酸的产率.

**关键词**  
生物质  
快速热解  
催化裂解  
分子筛  
介孔催化剂

生物质热解液化技术自 20 世纪 70 年代末问世以来, 发展非常迅速. 近年来, 该技术已经进入了工业示范应用阶段. 生物油作为一种新型的液体产物, 可望替代化石燃油应用于各种热力设备或作为化工原料从中提取各种高附加值的化学品. 然而, 作为燃料而言, 生物油的品位较低, 主要表现为氧含量高、具有酸性和腐蚀性、热稳定性和化学稳定性差、不能和化石燃油互溶等<sup>[1]</sup>, 这些较差的燃料特性使初级生物油一般不能直接应用于内燃机<sup>[2]</sup>. 作为化工原料而言, 生物油中虽然含有多种高附加值的化学品, 但含量都很低, 从而使得分离提取失去了经济效益<sup>[3]</sup>.

为了改善生物油的燃料性质或者提高其化工应用附加值, 需要对生物油进行精制处理. 催化裂解是一种常用的精制方法<sup>[4]</sup>, 它可以直接对生物油进行, 更好的则是在热解气冷凝之前进行, 因为直接对热解气催化裂解避免了热解气冷凝和生物油升温过程中的能量损失, 也避免了生物油升温过程中热效应

所导致的催化剂结炭的问题. 根据生物油不同的应用要求, 可以对热解气进行不同程度的催化裂解: 深度脱氧以获得高品位的液体烃类产物; 温和催化裂解以部分脱氧或提高生物油的燃料性能; 通过催化富集某些高附加值的化学品等. 不同催化裂解方式的核心技术都是催化剂的选择. Olazar 等人<sup>[5]</sup>将生物质原料在一个放置有 HZSM-5 催化剂的喷动床反应器中热解, 得到的有机产物的氧含量为 18.6% (没有催化剂的条件下, 生物油氧含量为 38.5%), 其中烃类组分占 47.2%. Nokkosmaki 等人<sup>[6]</sup>发现  $ZnO$  是一种温和的催化剂, 经其催化裂解得到的生物油的安定性大幅提高. Chen 等人<sup>[7]</sup>发现采用  $NaOH$  和  $Na_2CO_3$  为催化剂可以得到富含羟基丙酮的生物油, 而采用  $Fe_2(SO_4)_3$  为催化剂可以得到富含糠醛的生物油. 近年来, 针对传统催化剂在处理生物油或热解气这种含有大分子低聚物的有机物时容易导致积碳失活的问题<sup>[8,9]</sup>, 一些学者提出了将介孔催化剂用于热解气

**引用格式:** 陆强, 朱锡锋, 李文志, 等. 生物质快速热解产物在线催化提质研究. 科学通报, 2009, 54(8): 1139~1146

Lu Q, Zhu X F, Li W Z, et al. On-line catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis products. Chinese Sci Bull, 2009, 54(11): 1941-1948, doi: 10.1007/s11434-009-0273-5

的催化裂解. Adam等人<sup>[10]</sup>研究了Al-MCM-41型介孔催化剂对热解气催化裂解的效果, 其结果为: 左旋葡聚糖彻底消失、大分子酚类物质大幅降低; 而乙酸、呋喃类衍生物、小分子酚类物质和烃类产物的含量都有所增加. Triantafyllidis等人<sup>[11]</sup>研究了两种硅铝酸盐介孔催化剂(MSU-S)的催化裂解效果, 发现催化后有机相产率很低, 结焦现象严重, 有机相中多环芳烃和高分子组分含量较多, 基本没有酸、醇和羰基类物质, 酚的含量也非常少.

在本研究中, 采用Py-GC/MS装置对生物质原料进行快速热解并对热解气进行在线分析, 分析比较了各原料热解产物的差别; 并采用5种催化剂对棉花杆热解气进行在线催化裂解, 考察了各催化剂的催化裂解效果.

## 1 实验材料和方法

### 1.1 生物质原料

本实验所用的生物质原料包括杉木、杨木、棉花杆和稻壳, 对上述原料经过干燥和破碎后选取粒径为0.125~0.3 mm的颗粒作为热解原料, 各原料的组分分析的结果如表1所示.

### 1.2 催化剂

共采用了5种催化剂开展了催化裂解的实验, 其中HZSM-5, HY和ZrO<sub>2</sub>&TiO<sub>2</sub>催化剂都是商业化的催化剂, 而SBA-15和Al/SBA-15自行合成, 各催化剂的性质如表2所示.

SBA-15按照文献<sup>[12]</sup>的方法自行合成, 以三段

共聚物EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub>(P123)为模板剂, 在酸性条件下进行合成: 取8.0 g表面活性剂P123, 加入60.0 g去离子水和240.0 g浓度为2 mol/L的HCl, 于40 ℃下搅拌溶解后, 加入17.0 g正硅酸乙酯, 再于40 ℃下搅拌24 h; 而后转入100 ℃的内衬聚四氟乙烯的反应釜中静置晶化1 d, 之后抽滤、用去离子水洗涤并于室温下晾干; 最后于空气气氛中在550 ℃下焙烧5 h除去模板剂, 即得到纯硅的SBA-15介孔催化剂.

Al/SBA-15的制备过程如下: 称取一定量的异丙醇铝溶于50 mL己烷, 搅拌至溶解, 然后加入0.5 g的纯硅SBA-15, 在室温下搅拌24 h. 之后进行过滤并用己烷进行清洗, 室温下干燥, 然后置于马弗炉中于空气气氛下以1 ℃/min的速率加热至550 ℃焙烧5 h, 即得Al/SBA-15分子筛.

### 1.3 Py-GC/MS实验

生物质的快速热解在CDS5250型热裂解仪(美国CDS公司)上完成. 在快速热解实验中, 首先在石英管内装入一根短石英柱(承托生物质原料), 而后装入一定量的石英棉、0.5 mg的生物质原料和一定量的石英棉, 加入石英棉的目的是防止固体粉末被带出石英管. 在催化热解实验中, 在石英管中依次装入一根短石英柱、石英棉、0.5 mg的催化剂、石英棉、0.5 mg的生物质原料、石英棉、0.5 mg的催化剂以及石英棉. 生物质原料和催化剂之间用石英棉隔开, 以保证热解过程不受到催化剂的影响, 生物质的两端都装有催化剂, 以保证热解气都能够通过催化层.

表1 生物质原料的组分分析(干基)

组分分析(质量百分比)	杉木	杨木	棉花杆	稻壳
纤维素	44.75	49.70	45.34	38.13
半纤维素	16.73	24.10	20.08	23.67
木质素	30.72	23.55	17.03	19.50
提取物	6.15	2.22	11.79	4.84
灰分	1.65	0.43	5.76	13.86

表2 催化剂的性质

催化剂	来源	组成	BET 表面积/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	孔径/nm
HZSM-5	上海鹏瑞化工科技有限公司	Si/Al: 25	360	0.55
HY	美国UOP公司	Si/Al: 84	450	0.85
ZrO <sub>2</sub> &TiO <sub>2</sub>	美国Sanit-Gobain公司	TiO <sub>2</sub> : 40(质量百分数), ZrO <sub>2</sub> : 60(质量百分数)	80	11
SBA-15	自制	纯硅	698	9.1
Al/SBA-15	自制	Si/Al: 10	511	7.2

热裂解仪以高纯氦气(纯度 99.999%)为载气,升温速率 20 /ms、热解温度 600 、热解时间 10 s. 由于生物质是一种热的不良导体,当石英管内的温度设定为 600 时,生物质的实际热解温度低于 600 . 根据CDS公司大量的实验总结,原料的实际热解温度约为 500 左右<sup>[13]</sup>.

生物质热解气由 GC/MS 进行在线分析(DSQII, 美国热电公司). 热解气传输管路以及进样阀的温度都设为 300 . 色谱柱为 TR-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 采用分流模式, 分流比为 1: 80. GC 程序升温为: 40 保持 3 min、升温速率 4 /min、终温 280 并保持 3 min. 离子源温度为 280 . 根据 NIST 谱库并参考已知的生物油组分, 确定热解气的化学组成.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 生物质快速热解产物

根据热解气的离子总图, 所检测出的主要热解产物如表 3 所示. 需要说明的是, 生物质快速热解气由挥发性的有机物和不可挥发的低聚物所组成, 其中低聚物无法被 GC/MS 所检测. 此外, 由于生物质快速热解会形成大量的 CO, CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 等不可凝气体, 由于这些气体的存在, 实验所用的毛细柱不能够将少数几种小分子物质很好地分离, 如甲酸、甲醇、乙醇、甲醛等, 因此在本文中就不能对这些产物的变化进行分析.

分析比较四种生物质原料的热解产物, 发现各原料热解产物中源自于纤维素和半纤维素的产物基本完全相同, 主要差别在于源自于木质素的热解产物. 和其他三种原料相比, 杉木属于针叶木种, 其木质素中没有紫丁香基结构单元, 因此杉木的热解产物中不含有 2,6-二甲氧基苯酚、4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚等物质, 其他三种生物质原料的快速热解产物中都检测到了上述产物.

根据热解产物不同的来源及其所属的化学类别, 将 GC/MS 所检测到的产物分为十二类, 分别为小分子醇(A)、醛(B)、酮(C)、酯(D)、酸(E)、呋喃类产物(F)、烃类产物(G)、环戊酮类产物(H)、吡喃酮类产物(I)、糖类产物(J)、苯并呋喃类产物(K)以及酚类产物(L), 结果如图 1 所示. 各产物的产率和含量主要受原料中纤维素、半纤维素和木质素的含量及其结构的影响, 同时也会受到灰分的影响: ( ) 热解气中的糖类

产物(J)以左旋葡聚糖为主, 左旋葡聚糖是纤维素和部分半纤维素(葡萄-甘露聚糖等)快速热解过程中一次裂解的重要产物. 杨木快速热解得到了最高的糖类产率, 这可以归结于其较低的灰分含量, 因为左旋葡聚糖等组分很容易经灰分中金属离子的催化裂解而形成小分子产物. ( ) 热解气中的酸产物(E)以乙酸为主, 乙酸最重要的来源途径是半纤维素的乙酰基. 杨木快速热解得到了最高的乙酸含量, 这是其半纤维素的结构所决定的: 半纤维素的高聚糖主要包括葡萄-甘露聚糖和木聚糖, 杨木作为一种阔叶木材, 其半纤维素的高聚糖主要是 4-O-甲基-葡萄糖醛酸基-木聚糖, 在该木聚糖中, 木糖基的 C-2 或 C-3 位大部分被乙酰基取代, 平均每 10 个木糖基有 7 个取代基; 而另外三种原料的半纤维素中的乙酰基的数量要少的多, 这是导致杨木热解形成大量乙酸的根本原因; ( ) 棉花杆和稻壳热解气中的苯并呋喃类产物(K, 主要是 2,3-二氢苯并呋喃)的含量远高于两种木材原料, 这可能是由于不同原料中木质素结构单元之间不同的联接方式和频率, 以及热解过程中不同的断键特点所决定的, 但由于目前对禾草类木质素的结构及其热解机理的了解还不是非常清楚, 因此我们无法判断产生上述结果的根本原因.

### 2.2 在线催化裂解对热解产物组成的影响

棉花杆热解气经催化裂解后, 产物分布有较大的改变, 结果列于表 4. A, B, I, J, K 和 L 类组分的含量在催化裂解后都有不同程度的降低, 而 G 类组分的含量有一定的增加. 下面分别对含量较高的各单组分的变化加以分析. 在实验过程中, 每次棉花杆的用量都是相等的, 因此在不同实验中所得到同一种产物, 通过比较其峰面积的绝对值的变化, 可知其产率的变化; 而通过比较相对峰面积值的变化, 可知其在热解气中含量的变化.

在纤维素和半纤维素的快速热解过程中主要存在着互相竞争的两条反应途径: 解聚形成以左旋葡聚糖为代表的糖类产物及其衍生物; 开环形成小分子醛、酮、醇、酯、呋喃类等产物<sup>[14]</sup>. 催化裂解对左旋葡聚糖的影响如图 2 所示, 除 HZSM-5 外, 热解气经其他催化剂催化裂解后左旋葡聚糖都有大幅的降低. 很多研究都得到了类似的结果, 这是由于左旋葡聚糖很容易受催化剂的影响发生二次裂解而形成各种小分子物质.

表3 GC/MS 检测到的生物质热解气的化学组分(RT 为在离子总图的保留时间)

编号	RT	物质	编号	RT	物质
1	2.54	丙烯醛	62	18.23	1-(2-呋喃基)-2-羟基-乙酮
2	2.58	丙酮	63	18.30	2-甲氧基苯酚
3	2.61	呋喃	64	18.36	2,5-二甲基-4-羟基-3(2H)-呋喃酮
4	2.71	乙酸甲酯	65	19.13	2-甲基-苯并呋喃 <sup>a)</sup>
5	2.79	1,3-环戊二烯	66	19.27	1,2,3,5-四甲基苯 <sup>a)</sup>
6	2.85	丙烯醇	67	19.32	麦芽酚
7	3.06	羟基乙醛	68	19.43	3-乙基-2-羟基-2-环戊酮
8	3.22	2,3-丁二酮	69	19.50	左旋葡聚糖酮
9	3.35	2-甲基呋喃	70	20.24	3,4-二甲基苯乙炔 <sup>a)</sup>
10	3.50	乙酸	71	20.44	3-甲基-2,4(3H,5H)-呋喃二酮
11	3.70	丙酸甲酯 <sup>a)</sup>	72	20.60	2,4-二甲基苯酚
12	3.90	4-亚甲基-1-环戊烯 <sup>a)</sup>	73	20.72	1-甲基-4-(1-炔丙基)-苯 <sup>a)</sup>
13	4.12	2-丁烯醛	74	20.93	2-甲基茚 <sup>a)</sup>
14	4.28	苯 <sup>a)</sup>	75	21.25	4-乙基苯酚
15	4.32	1-羟基-2-丙酮	76	21.43	2,3-二氢苯甲醛
16	4.89	丙酸 <sup>a)</sup>	77	21.93	3,5-二羟基-2-甲基-4-吡喃酮
17	4.99	乙二醇	78	22.13	2-甲氧基-4-甲基苯酚
18	5.08	2,5-二甲基呋喃	79	22.17	萘 <sup>a)</sup>
19	5.55	乙烯呋喃	80	22.42	邻苯二酚
20	6.40	1,4-戊二烯-3-酮 <sup>a)</sup>	81	22.48	2-乙基苯并呋喃 <sup>a)</sup>
21	6.62	甲苯	82	23.13	4,7-二甲基苯并呋喃 <sup>a)</sup>
22	6.73	1-羟基-2-丁酮	83	23.28	2,3-二氢苯并呋喃
23	6.83	乙酰氧基乙酸	84	23.39	1,4:3,6-二脱水-d-吡喃型葡萄糖
24	7.28	丁二醛	85	23.74	5-羟甲基糠醛
25	7.39	丙酮酸甲酯	86	23.85	3,4-脱水-d-半乳糖
26	8.74	糠醛	87	24.61	3-甲氧基邻苯二酚
27	9.32	2-丙烯呋喃	88	24.75	1,2-二氢-4-甲基萘 <sup>a)</sup>
28	9.39	糠醇	89	25.12	4-乙基-2-甲氧基苯酚
29	9.52	乙苯	90	25.67	1-茚满酮
30	9.85	邻二甲苯	91	25.70	4-甲氧基邻苯二酚
31	9.91	1-乙酰氧基-2-丙酮	92	26.12	1-甲基萘 <sup>a)</sup>
32	9.97	5-甲基-2(3H)-呋喃酮	93	26.53	2-甲氧基-4-乙烯基苯酚 1
33	10.19	4-羟基二氢-2(3H)-呋喃酮	94	27.76	2,6-二甲氧基苯酚
34	10.58	2-环戊烯-1,4-二酮	95	27.82	2-甲氧基-4-(2-丙烯基)-苯酚
35	10.69	对苯二酚 <sup>a)</sup>	96	28.10	2-甲氧基-4-丙基苯酚
36	11.07	1,3-二羟基-2-丙酮	97	28.70	1,2,3-苯三酚
37	11.31	2-甲基-2-环戊酮	98	28.81	4-乙基邻苯二酚
38	11.46	乙酰呋喃	99	29.54	4-羟基-3-甲氧基苯甲醛
39	11.71	2-(5H)-呋喃酮	100	29.79	1,7-二甲基萘 <sup>a)</sup>
40	12.10	1,2-环戊二酮	101	30.73	2-羟基-5-甲基苯甲醛
41	12.69	5-甲基-2(5H)-呋喃酮	102	30.79	1,2,4-三甲氧基苯
42	12.95	丙苯 <sup>a)</sup>	103	30.99	2-甲氧基-4-丙烯基苯酚
43	13.01	3-甲基-2,5-呋喃二酮	104	31.31	2-甲氧基-4-丙基苯酚
44	13.24	1-乙基-3-甲基苯 <sup>a)</sup>	105	32.02	6-甲氧基-3-甲基苯并呋喃
45	13.37	1-乙基-4-甲基苯 <sup>a)</sup>	106	32.22	4-羟基-3-甲氧基苯乙酮
46	13.51	5-甲基糠醛	107	32.65	左旋葡聚糖
47	13.99	5-乙酰基二氢-2(3H)-呋喃酮	108	33.42	1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮
48	14.15	苯酚	109	33.63	1,6,7-三甲基萘 <sup>a)</sup>
49	14.34	4H-吡喃-4-酮	110	34.46	3,5-二甲氧基苯乙酮
50	14.57	1,2,4-三甲基苯 <sup>a)</sup>	111	34.86	4-((1E)-3-羟基-3-丙烯基)-2-甲氧基苯酚
51	14.79	2H-吡喃-2,6,3(H)-二酮	112	35.72	1,6-脱水-右旋-呋喃式葡萄糖
52	14.80	苯并呋喃 <sup>a)</sup>	113	37.37	4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛
53	14.88	3-羟基二氢-2(3H)-呋喃酮	114	38.41	4-烯丙基-2,6-二甲氧基苯酚
54	15.93	2-羟基-3-甲基-2-环戊酮	115	39.31	4-羟基-3,5-二甲氧基苯乙酮
55	16.22	茚满 <sup>a)</sup>	116	39.55	4-羟基-2-甲氧基肉桂醛
56	16.35	2,3-二甲基-2-环戊酮	117	40.18	2,6-二羟基-4-甲氧基苯丁酮
57	16.65	丙炔基苯 <sup>a)</sup>	118	41.34	菲 <sup>a)</sup>
58	16.83	4-甲基-2(5H)-呋喃酮	119	41.73	4,4-二苯基-3-戊酮
59	16.93	1,4-二乙基苯	120	43.93	9-甲基蒽 <sup>a)</sup>
60	17.00	2-甲基苯酚	121	44.35	2-甲基菲 <sup>a)</sup>
61	17.83	4-甲基苯酚	122	45.85	3,5-二甲氧基-4-羟基肉桂醛

a) 表示这些物质仅在催化裂解后形成

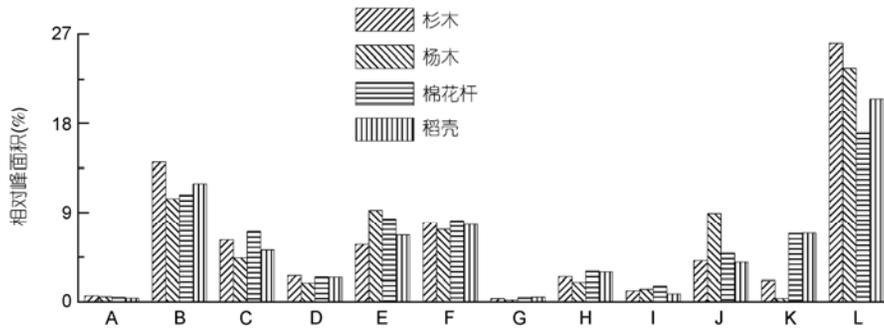


图 1 四种生物质原料热解产物的分布

表 4 热解气经催化裂解后的产物分布 (相对峰面积%)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
棉花杆	0.48	10.79	7.06	2.47	8.36	8.18	0.45	3.07	1.59	4.9	6.89	17.01
HZSM-5	0.03	3.31	3.26	1.38	4.82	3.87	42.3	1.91	0.00	2.56	3.03	12.42
HY	0.15	5.19	6.27	2.51	10.87	9.91	17.1	2.81	0.20	0.97	2.95	14.00
ZrO <sub>2</sub> &TiO <sub>2</sub>	0.15	4.64	10.07	2.92	10.31	11.96	3.13	6.97	0.85	0.68	5.02	14.62
SBA-15	0.00	9.08	9.43	2.62	10.11	11.12	1.3	4.72	0.68	0.31	6.14	13.87
Al/SBA-15	0.36	4.81	8.62	2.36	11.19	20.81	5.83	3.73	0.00	0.22	2.54	10.98

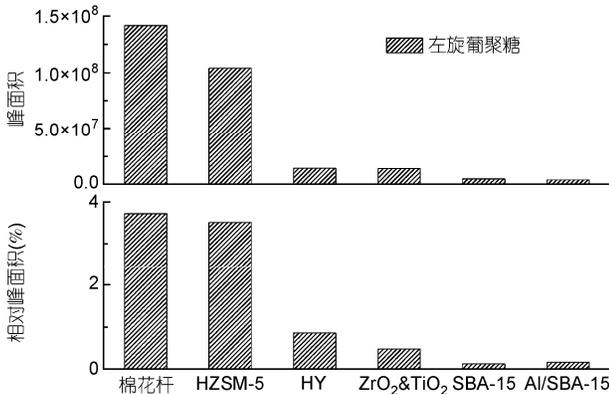


图 2 催化裂解对左旋葡聚糖的影响

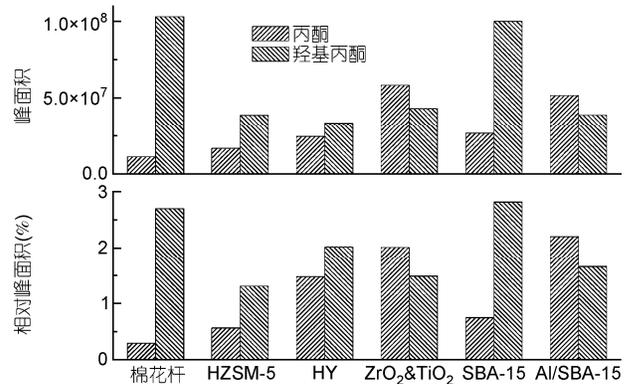


图 4 催化裂解对小分子酮类产物的影响

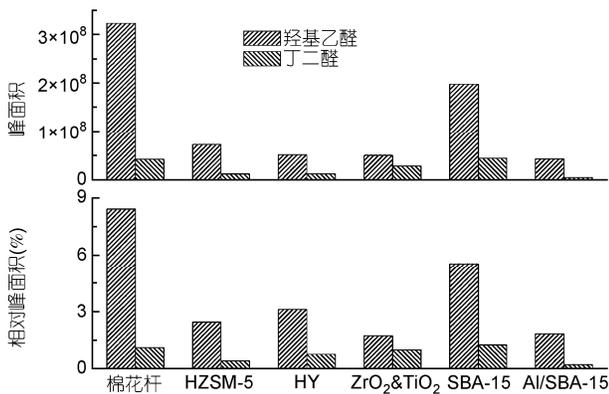


图 3 催化裂解对小分子醛类产物的影响

催化裂解对小分子醛酮类产物的影响分别如图 3, 4 所示. 羟基乙醛和羟基丙酮作为纤维素和半纤维素一次裂解最重要的小分子醛酮类产物, 也很容易经催化裂解形成更小的分子而损失. 此外, 丁二醛、1,3-二羟基丙酮等产物经催化裂解后都有减少. 然而并不是所有的小分子醛酮类产物经催化后都减少, 如丙酮经五种催化剂催化后产率和含量都有不同程度的增加, 另外丙烯醛、丁烯醛、2,3-二丁酮等产物经不同的催化剂后或增加或减少, 这说明某些一次裂解产物在催化剂作用下发生二次裂解而形成了上述物质. 由于醛类组分的反应活性强, 是导致生物油在

保存或加热过程中发生缩合、缩聚等老化反应的最大因素<sup>[15]</sup>, 因此醛类组分的含量决定了生物油的化学安定性. 除SBA-15外, 热解气经其他催化剂催化裂解后, 小分子醛类组分的含量都会降低一倍以上, 这对于提高生物油的化学安定性是极为有利的.

生物质快速热解不可避免地会形成乙酸, 乙酸的存在使生物油具有腐蚀性, 会对铝、碳钢、黄铜等金属产生强烈的腐蚀<sup>[16,17]</sup>. 催化裂解对乙酸的影响如图5所示. 从图中可以看出, 只有在HZSM-5催化裂解后, 乙酸的产率和含量都有下降; 经HY催化后, 产率虽然下降, 含量却增加; 经其他三种催化剂催化后, 产率和含量都有增加. 除生物质一次裂解形成的乙酸外, 在催化裂解过程中, 一般有两条途径影响着乙酸的最终产率: 一方面, 左旋葡聚糖等一次裂解产物在催化剂的作用下发生二次裂解而形成乙酸; 另一方面, 乙酸本身在催化剂的作用下也会发生二次裂解而形成CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>等气体产物. 从本实验结果可以看出, 三种介孔催化剂都不能有效地减少乙酸的产率, 乙酸含量的增加对于生物质作为燃料油使用是极为不利的.

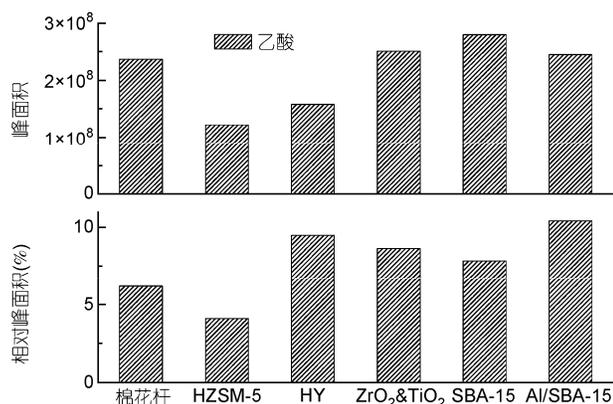


图5 催化裂解乙酸的影响

生物质在中温下快速热解一般很少形成烃类产品, 棉花杆直接快速裂解产物中只检测到了甲苯这一种烃类产品, 经HZSM-5和HY催化裂解后, 则形成了大量的烃类物质, 主要都是芳香烃类产品, 含量较高的主要包括苯、甲苯和二甲苯(图6). 需要特别指出的是, 在HZSM-5和HY的催化产物中, 都检测到了萘、菲、蒽及其甲基取代的各种衍生物<sup>[18]</sup>, 这些多环芳烃类产品由于具有较强的毒性及致癌性, 它们的存在需要引起足够的注意. 热解气经三种介孔催

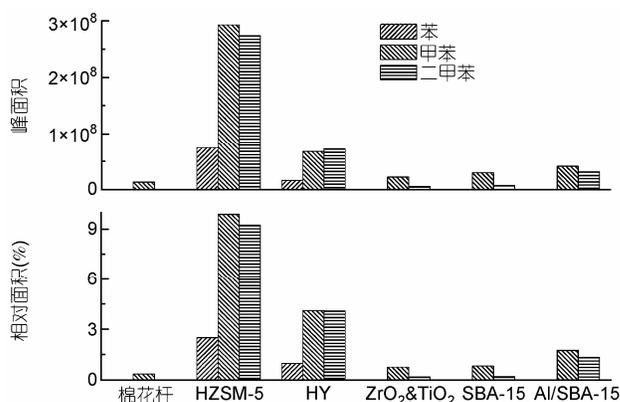


图6 催化裂解对烃类产物的影响

化剂催化后, 烃类产物的产率都不高, 说明这些介孔催化剂并没有较好的催化脱氧功效. 当生物油作为燃料油使用时, 烃的存在是极为有利的, 它们可以大幅提高生物油的热值.

催化裂解对呋喃类产物的影响如图7所示, 呋喃类产物一般认为是纤维素或半纤维的单体(左旋葡聚糖或其他单糖碎片)发生脱水反应而形成的一类重要产物<sup>[19]</sup>(图8). 5-羟甲基糠醛经催化裂解后都大幅下降或完全消失, 这是由于5-羟甲基糠醛的稳定性很差, 很容易发生二次裂解而形成5-甲基糠醛、糠醛、糠醇或其他产物<sup>[20]</sup>. 对糠醛和5-甲基糠醛而言, 经HZSM-5和HY催化后有一定的降低, 而经三种介孔催化剂催化后大幅增加; 呋喃则是经所有催化剂催化后都有增加; 另外, 很多其他含量较低的呋喃类产物经催化后也大多有一定的增加. 在所用的5种催化剂中, Al/SBA-15催化形成呋喃类产物的能力最强(从8.18%增加到20.81%). 从燃料油角度来看, 糠醛、5-甲基糠醛等醛类组分的增加对生物油的化学安定性

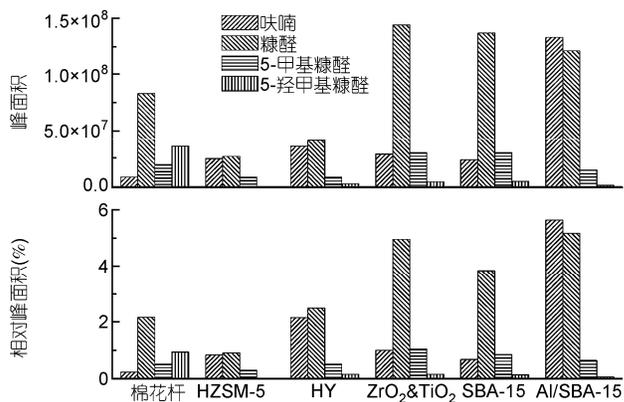


图7 催化裂解对呋喃类产物的影响

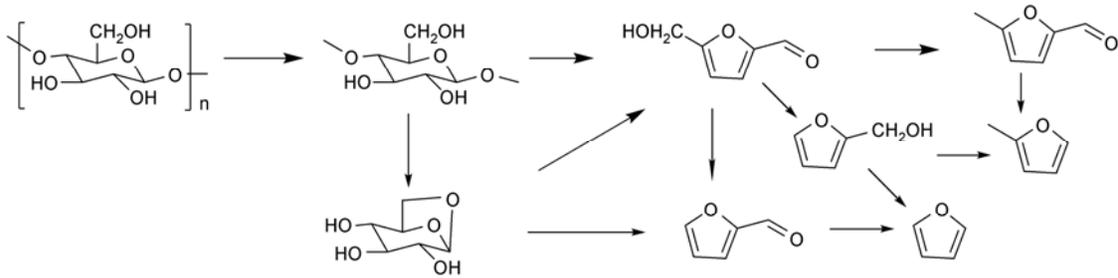


图 8 生物质快速热解过程中形成的呋喃类产物

是不利的，但是考虑到一些呋喃类衍生物具有特定的化工用途以及经催化后含量的大幅提高，由此制得的生物油可望作为一种化工原料从中提取高附加值的呋喃类衍生物。

从上述实验结果可以看出，不同的催化剂对热解气有着不同的催化裂解效果，这可以归结为各催化剂不同的催化活性中心及其择形性。HZSM-5 和 HY 是较为成熟的传统酸性微孔分子筛，其较强的酸性以及特定的孔道结构使之具有很好的催化脱氧功效；而  $ZrO_2 \& TiO_2$ 、SBA-15 和 Al/SBA-15 这三种介孔分子筛还很少用于生物质热解气的催化裂解，然而其较大的孔径可能有利于促进生物质快速热解过程中形成的低聚物的二次裂解。在今后的研究中，我们将深入了解各催化剂对热解气的催化裂解机理，并对催化剂进行改性，使之具有更好的选择性催化裂解效果，从而实现通过催化裂解的方式获得各种不同品质的生物油，满足生物油的多种应用需求。

### 3 结论

( ) 不同生物质原料热解产物种类的差别主要在于木质素的裂解产物，各产物的产率则受原料中纤维素、半纤维素和木质素的含量及其结构的影响，同时也受到灰分含量的影响；

( ) 热解气经催化裂解后，左旋葡聚糖、羟基乙醛和羟基丙酮等重要的一次裂解产物都有大幅的降低，而烃类产物都有一定的增加；

( ) HZSM-5 和 HY 分子筛具有较好的催化脱氧功效，热解气经其催化后形成了大量的烃类产物，主要是芳香烃类产物，其中还包含有少量的多环芳烃；

( )  $ZrO_2 \& TiO_2$ 、SBA-15 和 Al/SBA-15 介孔催化剂都是较为温和的催化剂，热解气经其催化裂解后呋喃类产物、乙酸、小分子酮和环戊酮等产物的含量都有不同程度的增加。

### 参考文献

- Oasmaa A, Czernik S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils—State of the art for the ender users. *Energ Fuel*, 1999, 13:914—921[doi]
- Chiaromonti D, Oasmaa A, Solantausta Y. Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass. *Renew Sust Energ Rev*, 2007, 11: 1056—1086[doi]
- Czernik S, Bridgwater A V. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil. *Energ Fuel*, 2004, 18: 590—598[doi]
- Bridgwater A V. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. *Catal Today*, 1996, 29: 285—295[doi]
- Olazar M, Aguado R, Bilbao J. Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst. *AIChE J*, 2000, 46: 1025—1033[doi]
- Nokkosmaki M I, Kuoppala E T, Leppamaki E A, et al. Catalytic conversion of biomass pyrolysis vapours with zinc oxide. *J Anal Appl Pyro*, 2000, 55: 119—131[doi]
- Chen M Q, Wang J, Zhang M X, et al. Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating. *J Anal Appl Pyro*, 2008, 82: 145—150[doi]
- Gayubo A G, Aguayo A T, Atutxa A, et al. Deactivation of a HZSM-5 zeolite catalyst in the transformation of the aqueous fraction of

- biomass pyrolysis oil into hydrocarbons. *Energ Fuel*, 2004, 18: 1640—1647[[doi](#)]
- 9 Vitolo S, Bresci B, Seggiani M, et al. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regeneration cycles. *Fuel*, 2001, 80: 17—26[[doi](#)]
  - 10 Adam J, Blazso M, Meszaros E, et al. Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts. *Fuel*, 2005, 84: 1494—1502
  - 11 Triantafyllidis K S, Iliopoulou E F, Antonakou E V, et al. Hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates (MSU-S) assembled from zeolite seeds as catalysts for biomass pyrolysis. *Micropor Mesopor Mat*, 2007, 99: 132—139[[doi](#)]
  - 12 Zhao D Y, Feng J L, Huo Q S, et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. *Science*, 1998, 279: 548—552[[doi](#)]
  - 13 Pattiya A, Titiloye J O, Bridgwater A V. Fast pyrolysis of cassava rhizome in the presence of catalysts. *J Anal Appl Pyro*, 2008, 81: 72—79[[doi](#)]
  - 14 Piskorz J, Radlein D, Scott D S. On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose. *J Anal Appl Pyro*, 1986, 9: 121—137[[doi](#)]
  - 15 Diebold J P. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils. NREL/SR-570-27613, Subcontractor Report.
  - 16 Darmstadt H, Perez M G, Adnot A, et al. Corrosion of metals by bio-oil obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark residues. An X-ray photoelectron spectroscopy and auger electron spectroscopy study. *Energ Fuel*, 2004, 18: 1291—1301[[doi](#)]
  - 17 Lu Q, Zhang J, Zhu X F. Corrosion properties of bio-oil and its emulsions with diesel. *Chin Sci Bull*, 2008, 53: 3726—3734[[doi](#)]
  - 18 Williams P T, Horne P A. Characterization of oils from the fluidized bed pyrolysis of biomass with zeolite catalyst upgrading. *Biomass Bioenerg*, 1994, 7: 223—226[[doi](#)]
  - 19 Shafizadeh F, Lai Y Z. Thermal degradation of 1,6-anhydro- $\beta$ -D-glucopyranose. *J Org Chem*, 1972, 37: 278—284[[doi](#)]
  - 20 Shin E J, Nimlos M R, Evans R J. Kinetic analysis of the gas-phase pyrolysis of carbohydrates. *Fuel*, 2001, 80: 1697—1709[[doi](#)]