

文章编号: 0254-0096(2018)07-1946-08

MCM-41/HZSM-5 协同在线催化提质生物油

刘 莎, 蔡忆昔, 樊永胜, 李小华, 王嘉骏

(江苏大学汽车与交通工程学院, 镇江 212013)

摘要: 采用2种不同的方案分层布置催化剂(HZSM-5/MCM-41和MCM-41/HZSM-5),在两段式固定床反应器上进行协同在线催化提质生物质热解蒸气的研究,并与MCM-41和HZSM-5单独催化进行对比;对精制生物油有机相进行理化特性及成分分析,探究协同催化作用机理。结果表明:与单独催化相比,协同催化所得生物油有机相产率略有降低,但其理化特性进一步提高,其中协同催化所得生物油有机相热值较高,分别为33.56和34.31 MJ/kg;经催化提质后生物油有机相中烃类物质含量显著提高,其中MCM-41/HZSM-5协同催化能产生较多的烃类物质和较少的含氧芳香族类物质,生物油有机相中单环芳香烃含量较高,烃类物质中碳原子数以C₆~C₉为主;MCM-41/HZSM-5对大分子含氧有机物中氧的脱除率相对较高,精制生物油有机相中高含氧有机物的含量相对较低。

关键词: 生物油; 协同催化; 分子筛; MCM-41; HZSM-5; GC-MS

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

0 引言

生物质能作为唯一可直接转化为含碳液体燃料的可再生能源,其开发利用越来越重要。生物质热解液化因可高效转化生物质能,并获得具有较高附加值的化工原料和可替代燃料而受到广泛关注^[1,2]。但生物质热解油(后文简称生物油)作为一种初级燃料,存在腐蚀性强、含氧量高、热值低、黏度高、化学稳定性差等缺点^[3,4],因此难以在热力机械上直接应用。鉴于此,对生物油进行提质改性是实现其替代化石燃料的关键,通过在热解过程中引入催化手段是目前生物油提质研究的热点^[5-7]。Williams等^[8]对稻壳裂解进行研究发现,以HZSM-5分子筛(硅铝原子比为50)作为催化剂,可使生物油含氧量减小、平均分子量减小、烃类物质含量增大,对产物中酚类、醛类物质具有一定的调控作用。然而,来自裂解气的大分子物质无法进入微孔催化剂孔道,且易在其表面结焦,导致催化剂快速失活,烃类产率减小。介孔物质(MCM-41)能裂解大分子物质,但很难将其转化成

烃类物质^[9],因此可组合利用2种分子筛的优势以获得较高品质的生物油。杨雅等^[10]以HZSM-5和MCM-41为催化剂,在管式炉内对小球藻进行了催化热解研究,结果表明,与HZSM-5单独催化相比,90%HZSM-5与10%MCM-41混合催化后生物油中目标物质选择性提高,脂肪烃和芳烃总量达50.34%,生物油含氧量减小23.52%,热值达32.995 MJ/kg,且油品组成与生物柴油接近。

目前国内外的报道主要集中在HZSM-5和MCM-41机械混合催化方面,对HZSM-5和MCM-41协同催化的研究较少,将其运用在生物质真空热解油的提质领域更鲜见报道。本研究以2种方案分层布置催化剂:HZSM-5下层MCM-41上层(后文简称HZSM-5/MCM-41)、MCM-41下层HZSM-5上层(后文简称MCM-41/HZSM-5),制得生物油有机相,与使用单一催化剂(MCM-41单独催化, HZSM-5单独催化)制得的生物油有机相进行对比,探究HZSM-5与MCM-41协同催化作用机理,以为生物质的高效转化利用提供可靠的理论和试验依据。

收稿日期: 2016-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(51276085); 江苏省普通高校研究生科研创新计划(KYLX_1039); 江苏省高校优势学科建设项目(PDPA)

通信作者: 蔡忆昔(1956—), 男, 博士、教授、博士生导师, 主要从事发动机工作过程及排放控制方面的研究。qc001@ujs.edu.cn

1 试 验

1.1 试验原料

1.1.1 生物质原料

试验选用油菜秸秆为原料,利用粉碎机将秸秆粉碎成颗粒试样,并置于 105 °C 恒温干燥箱内干燥 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 油菜秸秆的元素分析与工业分析

Table 1 Ultimate and proximate analysis of rape straw

样品	油菜秸秆	
元素分析/%wt,ad	[C]	42.22
	[H]	5.53
	[O] ^a	51.77
	[N]	0.41
	[S]	0.07
工业分析/%wt,ad	<i>M</i>	6.12
	<i>V</i>	72.84
	<i>A</i>	3.69
	<i>FC</i>	17.35
	$Q_{HHV}/MJ \cdot kg^{-1}$	15.92

注: ad—分析基(空气干燥);a—差减法。

1.1.2 催化剂

试验选用微孔分子筛 HZSM-5(硅铝原子比为 50)和介孔分子筛 MCM-41(硅铝原子比为 20)为催化剂,试验前将催化剂研磨筛分至粒径为 0.9~1.6 mm,并置于 105 °C 恒温干燥箱内干燥 2 h,密封保存备用。表 2 列出了 MCM-41 和 HZSM-5 的孔结构特征参数。由表 2 可见,与 HZSM-5 相比,MCM-41 具有更大的比表面积和孔体积,有利于大分子物质在孔道内发生进一步的催化和裂解反应。

表 2 MCM-41 和 HZSM-5 孔结构特征参数

Table 2 Pore structure characteristic parameters of MCM-41 and HZSM-5

催化剂	比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	孔体积/ $cm^3 \cdot g^{-1}$
MCM-41	791	0.65
HZSM-5	342	0.20

1.2 试验装置及过程

基于前期对真空热解反应条件的研究^[11],并基于试验条件及仪器可控精度,选取油菜秸秆裂解温度为 500.0 °C,体系压力为 5.0 kPa,升温速率为 20.0 °C/min。前期研究表明,MCM-41 在线催化提质油菜秸秆的最佳工艺参数为:催化温度 502.7 °C、催化床层高度 2.74 cm、体系压力 6.83 kPa;HZSM-5 在线催化提质油菜秸秆的最佳工艺参数为:催化温度 491.0 °C、催化床层高度 2.71 cm、体系压力 5.0 kPa^[12],为方便试验对比并综合考察 MCM-41 与 HZSM-5 协同催化特性,选取催化温度 500.0 °C,体系压力 5.0 kPa,协同催化床层高度 2.6 cm,2 种布置方案分别为:1.3 cm HZSM-5(下层)+1.3 cm MCM-41(上层)、1.3 cm MCM-41(下层)+1.3 cm HZSM-5(上层),同时采用 2.6 cm MCM-41 和 2.6 cm HZSM-5 单独催化进行对比。

图 1 为生物质真空热解及在线催化提质系统示意图。系统由温控装置、热解反应器、催化反应器、温控冷阱及真空泵等部分组成。试验前,将生物质原料填充入热解反应器内,同时将催化剂装入催化反应器中;体系内部在真空泵的作用下处于负压状态,通过截止阀 2 可将体系压力 p 调节至 5.0 kPa;通过电子温控装置先将催化反应器内温度 T_2 升温至 500.0 °C,再将热解反应器内温度 T_1 以 20.0 °C/min 的升温速率升至 500.0 °C;生物质热解形成的蒸气经催化反应器催化提质后被迅速抽出,经冷凝收集系统充分冷却(冷却温度为 -20.0 °C)后所得液体产物,即为精制生物油。试验完毕,关闭真空泵和截止阀 2,打开截止阀 3 通入一定量 N_2 ,确保产物、催化剂等不会和空气发生反应而导致精制油品质及催化剂性质的改变。利用二氯甲烷(CH_2Cl_2)试剂对精制生物油中的有机物进行反复萃取分离。以生物质原料质量为基准,计算生物油有机相产率和液相产率,同时称量系统中热解残炭的质量计算固相产率,并根据质量平衡原理,计算气相产率。MCM-41 和 HZSM-5 单独催化制取的生物油有机相样本分别记为 Y1 和 Y2,HZSM-5/MCM-41 和 MCM-41/HZSM-5 协同催化制取的生物油有机相样本分别记为 Y3 和 Y4,真空热解制取的生物油有机相样本记为 Y0^[13]。

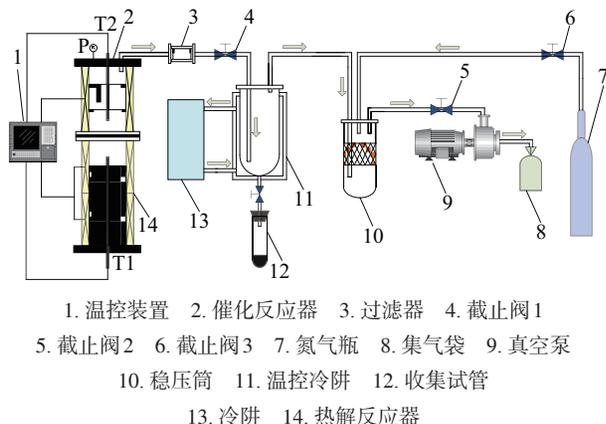


图1 生物质真空热解及在线催化提质系统示意图
Fig. 1 Schematic diagram of vacuum pyrolysis and catalytic upgrading system

1.3 样品分析

采用比重管法测定生物油有机相的密度(参照 ASTM D369);采用数显 pH 计测定生物油有机相的 pH 值(参照 GB/T 11165—2005);采用毛细管黏度计测定生物油有机相的运动黏度(参照 GB/T 265—1988);采用 ZDHW-5G 氧弹式量热仪测定生物油有机相的高位热值 Q_{HHV} (参照 GB/T 384—1981);采用 EA3000 型元素分析仪测定生物油有机相的元素含量(参照 GB/T 19143—2003)。

采用 Agilent 7890A/5975C 型气质联用分析仪(GC-MS)对生物油有机相成分进行分析。以二氯甲烷(CH_2Cl_2)为溶剂,萃取液相产物中有机物后取样 $1\ \mu\text{L}$ 进行 GC-MS 分析。色谱条件为:采用 HP-5 毛细管柱,载气 He 流量 $1\ \text{mL}/\text{min}$,进样口温度 $250\ ^\circ\text{C}$,设置溶剂延迟时间 $3\ \text{min}$;质谱条件为:离子源温度 $230\ ^\circ\text{C}$,传输线温度 $250\ ^\circ\text{C}$,电离方式为 EI,电子轰击能量为 $70\ \text{eV}$,扫描质量 $30\sim 500\ \text{m/z}$,扫描时间为 $1\ \text{s}$ 。升温程序为: $40\ ^\circ\text{C}$ 保持 $2\ \text{min}$ 后,以 $20\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $100\ ^\circ\text{C}$,然后以 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率升至 $250\ ^\circ\text{C}$ 保持 $5\ \text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 布置方案对热解产物分布的影响

催化热解产物分布随布置方案的变化规律如图 2 所示。由图 2 可见,与 MCM-41 和 HZSM-5 单独催化相比,2 种催化剂协同催化所得生物油有机相产率略有降低,同时获得较高的气相产率,

其中 MCM-41/HZSM-5 协同催化所得生物油有机相产率较低,为 14.83% 。其原因一方面 MCM-41 分子筛具有较大的比表面积和孔径,能有效裂解大分子物质,促进了更多裂解气发生脱水反应^[14];另一方面可能是大量中间裂解产物通过 HZSM-5 表面进入孔道时,较大分子在孔道内停留时间相对较长,也会使其发生二次裂解反应,产生更多的 H_2O 、 CO_2 、 CO 等小分子气体,降低生物油有机相产率。当采用 HZSM-5/MCM-41 协同催化方案时,由于无 MCM-41 分子筛的预裂解反应,来自裂解气的大分子物质无法进入微孔分子筛孔道,而聚合在催化剂表面形成焦炭,导致催化剂快速失活,降低生物油有机相产率。

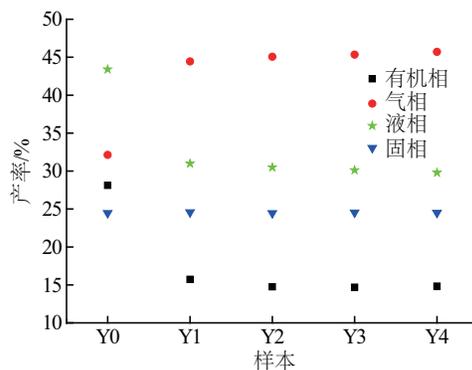


图2 催化热解产物分布随布置方案的变化规律
Fig. 2 Product distribution with different layout schemes

2.2 布置方案对生物油有机相理化特性的影响

不同布置方案对生物油有机相理化特性的影响如表 3 所示。由表 3 可见,经催化提质后,精制生物油有机相密度明显降低,更接近柴油等石油燃料的密度,有利于燃料的喷射雾化,其中协同催化所得生物油有机相 Y3 密度最低,为 $0.95\ \text{g}/\text{cm}^3$;精制生物油有机相 pH 值显著提高,表明羧酸类物质含量明显降低,有效减轻了对设备的腐蚀,燃料品质得到改善,其中协同催化所得生物油有机相 Y4 的 pH 值最高,为 6.01 ;精制生物油有机相运动黏度明显降低,处于柴油的运动黏度范围 ($3\sim 8\ \text{mm}^2/\text{s}$) 内,显示出较好的流动特性,由于催化提质后,生物油有机相中原有的大分子链缩短,重质组分含量大幅降低;在分子筛的催化作用下,含氧有机物中 O 元素主要以 CO 、 CO_2 和 H_2O 的形式脱除,精制生物油有机相热值明显提升,其中协同催

化所得生物油有机相 Y3 和 Y4 热值较高,分别为 33.56 和 34.31 MJ/kg;与生物原油干基相比,经协

同催化提质后生物油有机相中 H/C 物质的量之比降低,表明协同催化降低了氢的保留能力。

表3 不同布置方案精制生物油有机相的理化特性

Table 3 The physical properties of refined bio-oil with different layout schemes

理化特性	Y0 ^{d,b[13]}	Y1	Y2	Y3	Y4	柴油
密度/g·cm ⁻³	1.18	0.98	0.96	0.95	0.97	0.84
pH值	2.10	5.12	5.95	5.84	6.01	nd ^b
运动黏度/mm ² ·s ⁻¹	8.85	5.87	6.01	5.86	5.14	3~8(20℃)
Q _{HHV} /MJ·kg ⁻¹	28.44	33.08	33.02	33.56	34.31	45.50
[C]/%wt	59.95	74.67	75.41	76.70	78.80	86.58
[H]/%wt	9.14	8.01	7.71	7.93	8.10	13.29
[O]/%wt	30.91	17.32	16.88	15.37	13.10	0.01
n(H)/n(C)	1.830	1.287	1.227	1.241	1.233	1.842
n(O)/n(C)	0.387	0.174	0.168	0.150	0.125	nd

注:a—差减法;b—未测定;d,b—干基;nd—柴油中该比例较小,接近于零,不做考虑。

2.3 布置方案对油品组分的影响

2.3.1 布置方案对烃类物质的影响规律

采用 GC-MS 对生物油有机相进行分析,并对检测到的主要成分进行归类统计,得到精制生物油有机相中烃类物质峰面积分布(以峰面积半定量物质的含量)如图 3 所示。按照有机物类别,可将烃类物质分为 3 大类,分别为单环芳香烃、多环芳香烃和脂肪烃类物质。由图 3 可见,未经催化的生物油有机相中仅含少量烃类物质,且以脂肪烃为主。经催化提质后,产物中烃类物质含量显著提升,分别由 0.50% 增至 24.68%、26.85%、34.62% 和 41.51%,其中协同催化所得生物油有机相中烃类物质含量较高,表明协同催化对碳氢类物质具有较强的选择性。MCM-41 分子筛具有较弱的酸性和较大的孔径,一方面有利于大分子的解聚,产生脂族基团进而生成烃类物质,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形成链状物质^[15],故 MCM-41 催化提质油菜秸秆所得生物油有机相中烃类物质以脂肪烃为主。HZSM-5 分子筛对生物质热解蒸气的催化作用主要表现为芳构化性能,脱氢裂解、低聚、环化、氢转移等一系列反应构成了 HZSM-5 分子筛的芳构化催化过程,故 HZSM-5 催化提质油菜秸秆所得生物油有机相中烃类物质以多环芳香烃为主。经 MCM-41/HZSM-5 协同催化后,生物

油有机相中烃类物质含量显著提高,且以单环芳香烃为主。这是由于 MCM-41 较弱的酸性和较大的孔径有利于大分子化合物的解聚,来自裂解气的大分子物质经 MCM-41 催化提质后裂解成较短的分子链,裂解气再次通过 HZSM-5 催化剂,由于 HZSM-5 分子筛具有较多的活性位点和较强的酸性,使裂解气中间产物发生芳构化反应,有效促进了生物质热解蒸气中单环芳香烃的形成。经 HZSM-5/MCM-41 协同催化后,生物油有机相中烃类物质含量略减小,但仍以单环芳香烃为主,这是由于 HZSM-5 催化剂较小的孔体积和比表面积,使催化剂极易因积碳而失活,导致产物中稠环化合物含量增大,从而使烃类物质含量有所减小,经 HZSM-5 提质后的生物质热解蒸气再次通过 MCM-41

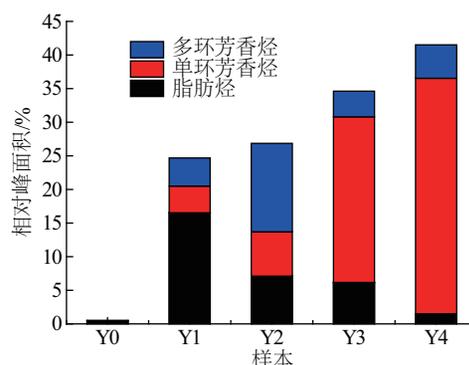


图3 不同布置方案烃类物质峰面积分布

Fig. 3 Peak area distribution of hydrocarbon compounds in bio-oils with different layout schemes

催化剂,在 MCM-41 分子筛上发生一系列脱羰基反应,最终生成芳香烃类物质。

对催化提质前后生物油有机相中烃类物质碳原子分布进行统计,结果如图 4 所示。由于 MCM-41 和 HZSM-5 单独催化后,烃类物质中多环芳香烃含量显著提高,因此单独催化所得生物油有机相中碳原子数为 C_{10} 以上的烃类物质显著增多;MCM-41/HZSM-5 协同催化油菜秸秆时,由于 MCM-41 有利于大分子的解聚和脂肪酸的脱酸反应,同时伴随着 HZSM-5 较强的芳构化性能,生物油有机相中烃类物质以单环芳香烃为主,即烃类物质中碳原子数为 $C_6\sim C_9$ 的化合物含量较 MCM-41 和 HZSM-5 单独催化时进一步提高。HZSM-5/MCM-41 协同催化油菜秸秆时,由于生物质热解蒸气最先接触 HZSM-5 分子筛而未经 MCM-41 分子筛的预热解,较大分子化合物易使 HZSM-5 分子筛表面沉积积碳而使催化剂失活,故生物油有机相产物中单环芳香烃含量较 MCM-41/HZSM-5 有所降低,多环芳香烃含量增大,即烃类物质中碳原子数为 $C_{10}\sim C_{13}$ 的化合物含量增大。相比而言,MCM-41/HZSM-5 协同催化更适合将生物质热解气转化为包含汽油、柴油组分的轻质烃类燃料,可用于生产富含轻芳烃组分、具备高辛烷值的生物燃料。

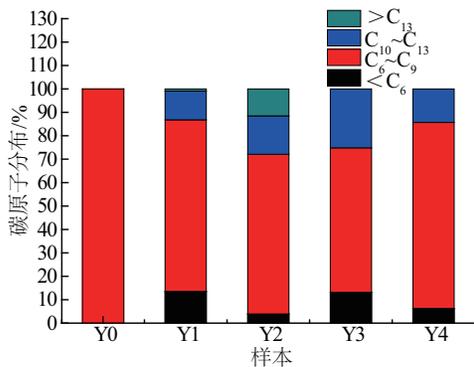


图 4 不同布置方案烃类化合物中碳原子分布
Fig. 4 Carbon atom distribution of hydrocarbons in bio-oils with different layout schemes

2.3.2 布置方案对含氧化合物分布的影响规律

精制生物油有机相中含氧物质峰面积分布如图 5 所示。生物原油中“非期望”含氧化合物种类较多,主要包括酸、醛、酮、酚、醇、呋喃等有机物。其中,酸、醛、酮化合物因羰基的存在而具有

较强的反应活性,是生物原油不稳定性的根源^[3],所以应尽可能地减小生物原油中各类含氧化合物含量,使其尽可能多地转化为烃类物质。由图 5 可见,经催化提质后,生物油有机相中含氧芳香族类物质含量较生物原油有所减小,分别由 71.55% 降至 50.80%、54.76%、43.34%、38.40%。含羰基类物质含量随布置方案的不同发生变化,其中 HZSM-5 单独催化所得生物油有机相中羰基化合物含量较小,分别为酸类 1.78%、酮类 8.09%。由于 HZSM-5 分子筛对生物质热解蒸气的催化作用主要发生在活性位点上,羧基、羰基等官能团在分子筛上发生裂解反应被脱除,醇类和烃类等物质在分子筛上发生芳构化以及缩合等反应^[16-18],故 HZSM-5 催化提质生物质热解蒸气中含氧芳香族类物质含量较高,羰基化合物含量较低。MCM-41 具有较大的孔径和比表面积,有利于大分子物质的解聚和大分子脂肪酸的脱酸反应,同时伴随着一系列脱水、脱羰基反应和芳香族类物质的开环反应^[19,20],故 MCM-41 催化提质生物质热解蒸气中芳香族类物质含量较 HZSM-5 单独催化有所降低。当采用 2 种催化剂协同催化时,由于 MCM-41 的开环特性和 HZSM-5 芳构化特性的共同作用,同时伴随着分子筛的脱羰基和脱羧基性能,使生物油有机相中大量含氧芳香族类物质转化为烃类物,故有机相中含氧芳香族类物质含量相对较低。

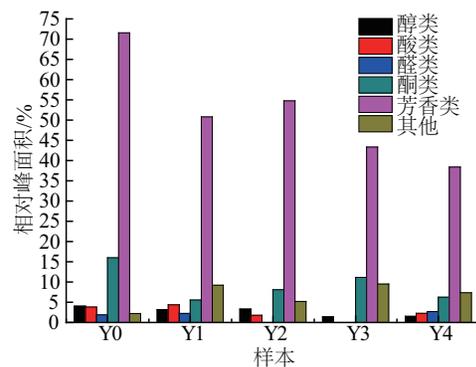


图 5 不同布置方案对含氧组分的影响
Fig. 5 Oxygenated compounds in bio-oils with different layout schemes

精制生物油有机相中含氧化合物氧原子分布如图 6 所示。图 6 中 O_1 、 O_2 、 O_3 和 O_4 分别表示生物油有机相中含氧化合物氧原子数量。MCM-41 分子筛在催化裂解过程中主要分为大分子的裂

解、中间体化合物的催化脱水反应和芳环物质上甲氧基的断裂,最终移除羟基官能团生成芳香烃类物质^[21,22]。HZSM-5 分子筛在催化裂解过程中主要通过脱羰基反应、脱羧基反应和脱羟基反应,将含氧有机物中的氧以 CO、CO₂ 和 H₂O 的形式脱除^[23]。但在催化裂解过程中,O 元素不可能完全被脱除,部分含氧化合物可能在很多副反应中生成其他含氧物质。总之,严重影响生物油稳定性的含羰基物质经分子筛催化提质后含量显著降低,由图 6 可见,MCM-41/HZSM-5 协同催化对大分子含氧有机物中氧的脱除率相对较高,精制生物油有机相中 O₂ 及其以上高含氧有机物总量相对较低。

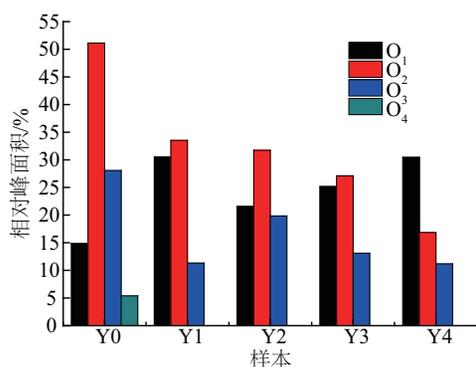


图6 不同布置方案含氧化合物中氧原子分布
Fig. 6 The oxygen atom distribution in bio-oils with different layout schemes

3 结 论

以油菜秸秆为原料,在两段式固定床反应器上进行协同在线催化提质生物质热解蒸气的研究。采用 2 种方案分层布置催化剂(HZSM-5/MCM-41 和 MCM-41/HZSM-5),与 MCM-41 和 HZSM-5 单独催化进行对比,探究协同催化作用机理,得到的主要结论如下:

1) 与单独催化相比,协同催化所得精制生物油有机相产率略有减小,气相产率增大。经催化提质后,精制生物油有机相密度减小,pH 值增大,运动黏度减小低,热值增大,其中协同催化所得生物油有机相 Y3 和 Y4 热值较高,分别为 33.56 和 34.31 MJ/kg。

2) 经催化提质后,精制生物油有机相中烃类物质含量显著增大,其中 MCM-41/HZSM-5 协同催化所得生物油有机相中烃类物质含量较高,为

41.51%,且烃类物质以单环芳香烃为主,碳原子数为 C₆~C₉ 的烃类物质含量较高。

3) 经催化提质后,精制生物油有机相中含氧化合物含量大幅减小。HZSM-5 催化生物质热解蒸气中含氧芳香族类物质含量较高,羰基化合物含量较低;MCM-41/HZSM-5 协同催化对大分子含氧化合物中氧的脱除率相对较高,精制生物油有机相中 O₂ 及其以上高含氧物质总含量相对较低。

[参考文献]

- [1] Solantausta Y, Oasmaa A, Sipilä K, et al. Bio-oil production from biomass: Steps toward demonstration [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(1): 233—240.
- [2] Casoni A I, Bidegain M, Cubitto M A, et al. Pyrolysis of sunflower seed hulls for obtaining bio-oils [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 177: 406—409.
- [3] Zhang Linghong, Xu Chunbao, Champagne P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass [J]. *Energy Conversion and Management*, 2010, 51(5): 969—982.
- [4] Saber M, Nakhshiniev B, Yoshikawa K. A review of production and upgrading of algal bio-oil [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58(1): 918—930.
- [5] Huang Yinbin, Wei Lin, Julson J, et al. Converting pine sawdust to advanced biofuel over HZSM-5 using a two-stage catalytic pyrolysis reactor [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 111: 148—155.
- [6] Vichaphund S, Ahtong D, Sricharoenchaikul V, et al. Catalytic upgrading pyrolysis vapors of Jatropha waste using metal promoted ZSM-5 catalysts: An analytical PY-GC/MS [J]. *Renewable Energy*, 2014, 65: 70—77.
- [7] Bakar M S A, Titiloye J O. Catalytic pyrolysis of rice husk for bio-oil production [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 103(9): 362—368.
- [8] Williams P T, Nugranad N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks [J]. *Energy*, 2000, 25(6): 493—513.
- [9] Diao Zhenheng, Li Wang, Zhang Xiangwen, et al. Catalytic cracking of supercritical n-dodecane over meso-HZSM-5@Al-MCM-41 zeolites [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 135: 452—460.

- [10] 杨 雅, 郭庆杰, 张秀丽, 等. HZSM-5/MCM-41 对小球藻催化热解的影响[J]. 高校化学工程学报, 2015, 29(3): 585—592.
- [10] Yang Ya, Guo Qingjie, Zhang Xiuli, et al. Effects of HZSM-5/MCM-41 molecular sieve catalysts on chlorella pyrolysis[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2015, 29(3): 585—592.
- [11] 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.
- [11] 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.
- [12] 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]. 农业机械学报, 2014, 45(12): 234—240.
- [12] Fan Yongsheng, Cai Yixi, Li Xiaohua, et al. Catalytic upgrading of pyrolytic vapors from rape straw vacuum pyrolysis [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(12): 234—240.
- [13] Fan Yongsheng, Cai Yixi, Li Xiaohua, et al. Rape straw as a source of bio-oil via vacuum pyrolysis: Optimization of bio-oil yield using orthogonal design method and characterization of bio-oil [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 106: 63—70.
- [14] Corma A, Grande M S, Gonzalez-Alfaro V, et al. Racking activity and hydrothermal stability of MCM-41 and its comparison with amorphous silica-alumina and a USY zeolite [J]. Journals of Catalysts, 1996, 159(2): 375—382.
- [15] 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.
- [15] 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.
- [16] Aho A, Kumar N, Lashkul A V, et al. Catalytic upgrading of woody biomass derived pyrolysis vapors over iron modified zeolites in a dual-fluidized bed reactor[J]. Fuel, 2010, 89(8): 1992—2000.
- [17] 李婷婷, 张 晖, 吴彩娥, 等. 油茶籽糖蛋白提取工艺优化及抗氧化性[J]. 农业机械学报, 2012, 43(4): 148—155.
- [17] Li Tingting, Zhang Hui, Wu Caie, et al. Extraction optimization and antioxidant activity of glycoprotein from *Camellia oleifera* seed [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 43(4): 148—155.
- [18] Carlson T R, Cheng Y T, Jae J, et al. Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust [J]. Energy and Environmental Science, 2011, 4(1): 145—161.
- [19] Kresge C T, Leonowicz M E, Beck J S, et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism [J]. Nature, 1992, 359(6397): 710—712.
- [20] 佟以超, 吴 冰, 沈 健, 等. MCM-41 介孔分子筛的改性与应用研究[J]. 当代化工, 2008, 37(1): 105—109.
- [20] Tong Yichao, Wu Bing, Shen Jian, et al. Study on modification and application of MCM-41 mesoporous molecular sieve [J]. Contemporary Chemical Industry, 2008, 37(1): 105—109.
- [21] Casoni A I, Nievas M L, Moyano E L, et al. Catalytic pyrolysis of cellulose using MCM-41 type catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2016, 514: 235—240.
- [22] Kaiprommarat S, Kongparkul S, Reubroycharoen P, et al. Highly efficient sulfonic MCM-41 catalyst for furfural production: Furan-based biofuel agent [J]. Fuel, 2016, 174: 189—196.
- [23] Fan Yongsheng, Cai Yixi, Li Xiaohua, et al. Catalytic upgrading of pyrolysis vapors from the vacuum pyrolysis of rape straw over nanocrystalline HZSM-5 zeolite in a two-stage fixed-bed reactor [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 108(7): 185—195.

MCM-41/HZSM-5 CATALYSTS FOR SYNERGISTIC ONLINE UPGRADING OF PYROLYSIS VAPORS FROM BIOMASS

Liu Sha, Cai Yixi, Fan Yongsheng, Li Xiaohua, Wang Jiajun

(School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Synergistic online upgrading of pyrolysis vapors have been performed on a two-staged fixed-bed reactor in which two different catalysts are placed in different layers and different sequences (HZSM-5/MCM-41 and MCM-41/HZSM-5). The result is compared with that of experiments using MCM-41 and HZSM-5 as the catalyst respectively. The physical and chemical characteristics and composition of organic phase in purified bio-oil have been analyzed to explore the synergistic catalytic mechanism. The results showed that the bio-oil obtained from synergistic catalytic reaction shows lower organic phase products but better physicochemical properties than that obtained from singular catalytic reaction. The bio-oil obtained from synergistic catalytic reaction has relatively high calorific value which are 33.56 MJ/kg and 34.31 MJ/kg respectively. The catalytic reaction increases hydrocarbon content in the refined bio-oil significantly. The MCM-41/HZSM-5 synergistic catalytic reaction produces many hydrocarbons of which the carbon atoms are mainly C₆-C₉ and few aromatic substances. The bio-oil's organic phase shows that monocyclic aromatic hydrocarbon takes up a relatively high proportion of the hydrocarbons. MCM-41/HZSM-5 synergistic catalytic reaction removes oxygen out of oxygenated macromolecular at a relatively high rate, leading to a relatively lower content of high oxygenated organic compounds in organic phase of refined bio-oil.

Keywords: bio-oil; synergistic catalysis; molecular; MCM-41; HZSM-5; GC-MS