

文章编号:0254-0096(2020)02-0058-08

## 超滤黑液木质素催化热解特性研究

董志国<sup>1</sup>, 刘紫灏<sup>1</sup>, 李 建<sup>1</sup>, 杨海平<sup>1</sup>, 王 磊<sup>2</sup>, 陈汉平<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 湖北工业大学材料与化学工程学院, 武汉 430079)

**摘 要:** 以从造纸黑液中超滤提纯的木质素为研究对象,利用红外光谱(FT-IR)和凝胶渗透色谱(GPC)研究超滤木质素的物化特性,选取 ZnO、CuO、纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、CaO、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{CaCO}_3$  作催化剂,在固定床  $550\text{ }^\circ\text{C}$  下进行木质素原位催化热解实验。结果表明,多级超滤工艺能有效脱除黑液中的杂质,得到纯净、多分散度较低的木质素。纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  对一元酚和愈创木酚有较高的选择性;CuO 可促进焦炭裂解,产生较多的  $\text{CO}_2$  和 CO;ZnO、CaO 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  能促进  $\text{H}_2$  的生成; $\text{CaCO}_3$  可提高 CO 的产率。

**关键词:** 超滤; 木质素; 热解; 催化剂; 造纸黑液

**中图分类号:** TK6

**文献标志码:** A

## 0 引 言

据统计<sup>[1]</sup>,我国造纸行业每年产生的 2 亿 t 黑液中约含有 2000 万 t 碱木素,传统的燃烧处理方式能量利用率较低,而且木质素的芳香高聚物的结构特性也未得到很好的利用。热解作为一种高效、低成本且相对成熟的热化学转化形式受到广泛关注<sup>[2-5]</sup>。Nair 等<sup>[6]</sup>催化木质素热解时发现  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  的加入会降低炭产率,减少产物的二次聚合,促进愈创木酚的形成,其中  $\text{TiO}_2$  的催化效果最为明显。Ofei 等<sup>[7]</sup>发现  $\text{TiO}_2$  能选择性脱去苯环侧链羟基、甲氧基、羰基和羧基,促进简单酚类的生成。马志强等<sup>[8]</sup>采用多种金属氧化物催化碱木素热解发现,氧化镍对于愈创木酚选择性效果明显;而氧化铜、氧化钼对于香草醛有较高的选择性。但碱木素中含有较高的灰分,在热解过程中,灰分的存在会阻碍木质素的转化、降低液体产率和产物选择性<sup>[9]</sup>,传统的酸洗涤预处理工艺虽能有效脱除原料中的灰分,但也会破坏原料自身结构。

基于此,本研究采用多级超滤的膜处理工艺提取黑液中的木质素,选取多种金属氧化物 ( $\text{ZnO}/\text{CuO}/\text{TiO}_2/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 和金属盐 ( $\text{CaCO}_3$ ) 作催化剂,对超滤木质素进行催化热解,从热解液体和气体产物分布出发,研究催化剂的催化行为,以期为木质素的高效转化和高值化利用提供科学参考。

## 1 实 验

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 木质素

本文中木质素提取自造纸厂制浆黑液,具体工艺流程如图 1 所示。制浆黑液首先经过一级超滤机(30 kD 聚偏氟乙烯滤膜(PVDF))除去黑液中残留的低聚糖和杂质,然后经过第二级超滤机(10 kD PVDF)将碱液和碱木质素分离,截留的木质素碱溶液经过 5% 的硫酸溶液酸化(pH 值约为 2.5)析出木质素,将该木质素悬浮液送入离心机进行固液分离,所得木质素用去离子水洗涤直至水洗液呈中性,在  $105\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱内放置 24 h 干燥。

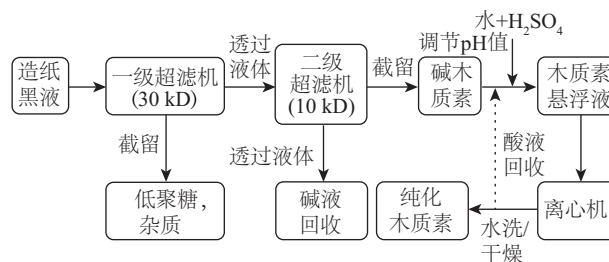


图1 黑液超滤提纯木质素工艺简图

Fig. 1 Process diagram of black liquor ultrafiltration to purify lignin

收稿日期: 2018-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(51622604)

通信作者: 杨海平(1977—), 女, 博士、教授、博士生导师, 主要从事生物质能热化学转化、高品位、资源化利用方面的研究。  
yhp2002@163.com

### 1.1.2 催化剂

本文选取 6 种 Aladdin 商业金属氧化物 (ZnO、CuO、TiO<sub>2</sub>、CaO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 和一种金属盐 (CaCO<sub>3</sub>) 作催化剂,将催化剂研磨均匀并过 120 目孔筛以统一粒径,并在 600 ℃马弗炉中煅烧 2 h。

## 1.2 木质素物化特性分析

超滤后的木质素采用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR, Bruker 公司的 VERTEX 70) 进行有机官能团的测定。采用凝胶渗透色谱 (GPC) (SHIMADZU, HPLC-20AT) 测定超滤木质素分子量,所述仪器配备有差示折光检测器 (SHIMADZU, RID-10A) 和紫外光检测器 (SHIMADZU, SPD-20A),固定波长 254 nm,用聚苯乙烯 (EasiVial PS-M, 4 mL) 标准品校准,分子量范围为 162~400000 g/mol。将色谱柱 (Styragel HR4E, 7.8 mm×300 mm, WATERS) 和保护柱 (Styragel, 4.6 mm×30 mm, WATERS) 串联连接并保持在 50 ℃。使用含有 0.1 mol/L LiCl, 流速为 1.0 mL/min 的二甲基甲酰胺 (DMF) 作为洗脱液。

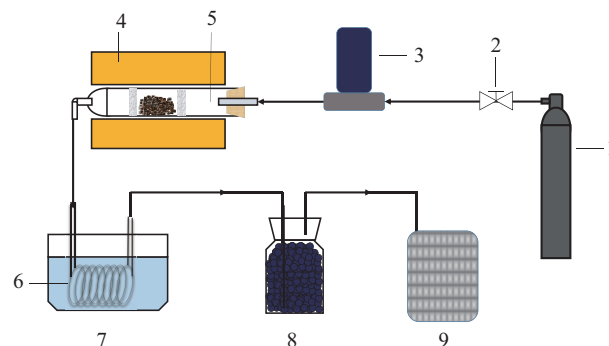
### 1.3 催化剂结构表征

采用荷兰帕纳科公司 PANalytical B.V. 生产的 Empyrean 型 X 射线衍射仪测定催化剂的 X 射线衍射图谱。X 射线发生器为处于 K<sub>α</sub> 激发态的 Cu 靶,运行电压为 40 kV,电流为 40 mA。X 射线图谱 2θ 角测试范围为 5°~80°,扫描步长为 0.017°,每步扫描时间为 6.35 s。

### 1.4 实验装置及方法

固定床催化热解实验系统如图 2 所示。热解反应在卧式电加热管式炉中进行,反应器为外径 24 mm,内径 20 mm,长 180 mm 的石英管。取木质素样品 1 g,样品与催化剂质量比为 1:1,混合均匀放置在石英管中部,两侧封堵石英棉,防止物料被载气吹扫出去。通入流量为 100 mL/min 的 N<sub>2</sub> 作保护气,吹扫 10 min 后启动加热开关,从室温快速升至 550 ℃,升温速率为 500 ℃/min,然后保温 20 min。采用冰水混合物冷凝,螺旋石英管收

集液体产物。采用变色硅胶和脱脂棉对气体进行净化干燥,并用气袋收集不凝气,以供后续成分分析。对反应前后的石英管和冷凝管分别称重,确定固体和液体产物的质量。每组实验重复 3 次,并将平均值作为分析数据,误差在±3%以内。



1. 气瓶 2. 减压阀 3. 质量流量计 4. 卧式快速加热炉  
5. 石英制反应器 6. 螺旋冷凝管 7. 保温水箱 8. 干燥瓶 9. 气袋

图2 木质素催化热解系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of lignin catalytic pyrolysis system

### 1.5 热解产物分析

液体产物中的有机组分采用气相色谱-质谱联用系统 (GC/MS, Agilent, 7890A/5975C) 进行分析,具体方法见文献[10]。所得结果根据 NIST 质谱库进行匹配,产物定量采用外标法,选取标样为苯酚、4-乙烯基苯酚、愈创木酚、邻苯二酚。气体产物采用安捷伦公司的四通道气相色谱仪 (Agilent 3000A GC) 对热解气体产物进行定量分析。

## 2 实验结果及讨论

### 2.1 超滤木质素的物化性质

超滤木质素 (以下简称“UL”) 的工业分析和元素分析结果如表 1 所示。与购买的商业低硫碱木素 (Sigma, 以下简称“BL”) 相比,UL 灰分含量极低,挥发分含量较高,O、S 含量也远低于 BL。热值比 BL 高出近 60%,说明多级超滤可有效脱除灰分杂质,获取较高品质的木质素。

表 1 2 种木质素的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of two lignin

样品	工业分析/%,d,wt			元素分析/%,daf,wt					H/C	O/C	HHV <sup>b</sup> /MJ·kg <sup>-1</sup>
	灰分	挥发分	固定碳	[C]	[H]	[O] <sup>a</sup>	[N]	[S]			
UL	0.57	63.74	35.70	66.94	6.56	25.22	0.08	1.20	1.18	0.28	27.40
BL	10.68	52.48	36.84	54.65	5.63	40.44	0.05	4.18	1.24	0.55	17.25

注:a 差减法;b 基于干燥无灰基;HHV=(338.2×[C]+1442.8×([H]-[O]/8))×0.001<sup>[11]</sup>。

2 种木质素的红外光谱如图 3 所示。UL 的总体峰强均高于 BL,这是因为 BL 较高的灰分掩盖了木质素骨架结构的振动峰。UL 的最强吸收峰位于  $1270\text{ cm}^{-1}$  处,并与  $1146\text{ cm}^{-1}$  和  $856\text{ cm}^{-1}$  处的峰同属于愈创木基(G)振动<sup>[12]</sup>,说明该木质素主要由 G 型单元所构成。次

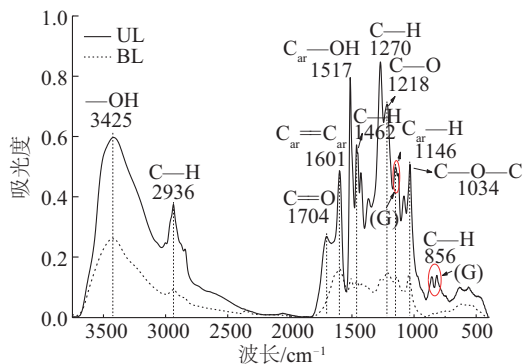


图 3 木质素的傅里叶变换红外光谱

Fig. 3 Fourier transform-infrared spectroscopy (FT-IR) of two lignin

表 2 超滤木质素分子量分析结果

Table 2 Results of molecular weight analysis of UF lignin

样品名	$M_n/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_w/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$M_w/M_n$	$M_v/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\text{C}_9$ 分子式	$M_w/M_n$
UL	32375	55106	1.70	159.22	$\text{C}_9\text{H}_{10.58}\text{O}_{2.54}$	346

## 2.2 催化剂结构表征

对煅烧后的 5 种金属氧化物作 XRD 表征如图 4 所示。除纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  外,几种金属氧化物均出现较多尖锐

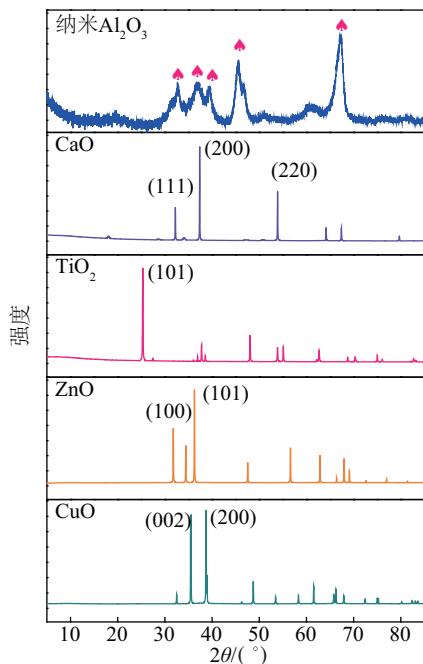


图 4 5 种金属氧化物 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectrum of five metal oxides

强吸收峰位于  $1517\text{ cm}^{-1}$ ,属于 C—O 芳环骨架振动以及酚羟基弯曲振动,说明 UL 分子结构中含有较多的酚类芳环单元。

UL 的 GPC 的分析结果列于表 2。其中,  $M_n$  表示数均相对分子质量;  $M_w$  表示重均相对分子质量;两者的比值  $M_w/M_n$  即为多分散系数,用来衡量聚合物分子量分布广度,其值越接近于 1,表示分子量越均一。UL 的多分散系数为 1.70,略低于文献报道的磨木木素的多分散系数<sup>[13]</sup>。黑液经过碱、酸处理后木质素高分子链间的交联键断裂,再经过膜过滤筛选大大提高了分子量的均一性。表 2 中还给出 UL 的计算分子量和分子式(基于  $\text{C}_9$  单元),重均分子量和计算分子量的比值表示每摩尔木质素所含有的单元数目,单元数目越多,连接键越复杂,越能反映木质素的高分子芳香聚合物特性。UL 的  $\text{C}_9$  单元数量为 346,较好地保留了木质素连接键和苯环结构的完整性。

的衍射峰,这些衍射峰的存在表明催化剂晶型规整度较好。 $\text{TiO}_2$  主要有金红石相和锐钛矿 2 种晶型<sup>[6]</sup>,本文选取的  $\text{TiO}_2$  以锐钛矿型为主,仅有少量金红石型。纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰较宽,具有  $67.00^\circ$ 、 $45.84^\circ$ 、 $37.59^\circ$ 、 $39.47^\circ$  特征峰,属于  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶型<sup>[14]</sup>。利用谢乐公式计算各催化剂晶粒尺寸<sup>[15]</sup>,见表 3。可看出,纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的晶粒尺寸只有 25.54 nm,远小于其他催化剂,晶粒尺寸越小,催化剂孔道越短,更有利于分子的扩散;另一方面,随着催化剂粒径的减小,表面原子不稳定性增强,缺陷增多,催化活性也增强。

## 2.3 热解产物分布特性

表 3 给出了添加不同催化剂后木质素热解三态产物(炭、油、气)的产率。从表 3 可看出,木质素单独热解后的炭产率达到 40.7%,油产率较高,达到 50%,气体产率较低。催化剂的添加对热解产物分布存在明显影响。加入 CuO 后,液体油和气体产率都明显提高,而固体产率明显降低。添加 CaO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 CuO 有相似的结果,固体焦炭产率均有所降低,这主要因为 CaO 属于碱性氧化物,较强的碱性位点能够促进大分子的裂解;而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面的弱酸性位点有利于产物脱氧,催化剂酸性过强,吸附分子不易脱附,反而会使催化剂积

碳严重<sup>[6, 16-17]</sup>。不同于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  固体产率略有增大, 其表面丰富的缺位和较强的酸性可能会抑制产物从表面脱附, 进而形成积碳。相比原样, 加入催化剂后的气体产率都有明显提升, 其中  $\text{CuO}$  气体产率相比原样提高了近一倍, 这主要因为  $\text{CuO}$  不仅仅起到催化剂的作用, 还有可能扮演氧化剂的角色, 与  $\text{C}$  反应生成  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$ 。

表3 UL的热解产物分布

Table 3 Distribution of pyrolytic products of UL

样本	晶粒尺寸/nm	产率/%		
		炭	油	气 <sup>a</sup>
原样	—	40.70	51.69	7.61
$\text{TiO}_2$	66.19	41.95	48.72	9.33
$\text{ZnO}$	93.44	39.32	50.94	9.74
纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3$	25.54	41.89	47.31	10.80
$\text{CuO}$	89.86	18.73	64.60	16.67
$\text{CaO}$	57.77	36.52	51.52	11.96
$\text{CaCO}_3$	—	38.15	48.69	13.16
$\text{Al}_2\text{O}_3$	87.64	37.77	51.73	10.50

注:<sup>a</sup>差减法。

## 2.4 液体产物组成特性

UL 的热解油 GC/MS 总离子流图见图 5。谱图大致可分为 2 个部分: 前 30 min 主要检测到单环化合物, 如一元酚、二元酚、愈创木酚等; 30 min 以后主要是低聚芳香族衍生物。从图 5 可看出, 单环化合物中, 愈创木酚的强峰最多, 这与红外图谱相吻合, 也进一步说明 UL 是以 G 型单元为主体的芳香高聚物结构。

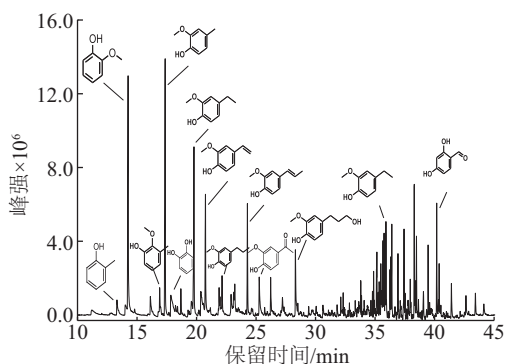


图5 UL热解油的总离子流图

Fig. 5 Total ion chromatogram of UL bio-oil

热解油组分分布如图 6 所示。从图 6 可看出, 木质素热解产物中以酚类为主, 未加催化剂时达到 35%, 然而加入催化剂后, 酚类产率明显降低, 特别是加入  $\text{CuO}$

后, 酚产率只有 17%。 $\text{TiO}_2$  的酚类产率略高于木质素原样, 这可能因为  $\text{TiO}_2$  锐钛矿相能提高邻苯二酚的反应性, 促进其向单元酚的转化<sup>[7]</sup>。 $\text{ZnO}$  催化条件下芳香酮产率相比其他条件下最高, 这主要是因为  $\text{ZnO}$  能催化醇醛缩合反应, 促进酮的形成<sup>[18]</sup>。需要指出的是,  $\text{CuO}$  热解油中含氮化合物产率较高, 但原料中的  $\text{N}$  含量很低, 这可能是因为焦炭中的  $\text{N}$  主要以吡咯、吡啶和季氮型含氮官能团存在, 且  $\text{C}-\text{N}$  键键长较短, 一般不易断裂, 但  $\text{CuO}$  与碳氮键中的  $\text{C}$  发生还原反应生成碳氧化物导致较多的含氮化合物析出<sup>[10]</sup>。相比原样, 催化后液体产物中芳香烃产率均有所升高, 且纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  芳香烃产率最高, 这可能是因为表面的酸性位点促进了含氧基团的脱除。芳香总体产率很低, 这是因为芳香的形成需要催化剂有较强的脱氧作用以及充足的氢源供给, 但金属氧化物弱酸、碱性位点不足以脱除苯环上的甲氧基和酚羟基, 纯热解体系缺少供氢体, 产物裂解产生的氢自由基较少。

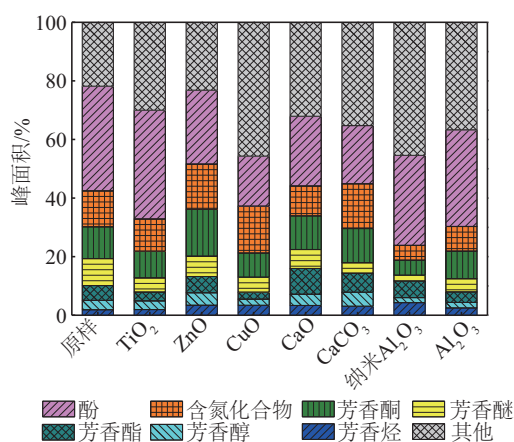


图6 不同催化剂的热解油组分分布

Fig. 6 Distribution of bio-oil components with different catalysts

UL 热解主要化合物的定量结果见表 4。由于液体产物种类繁多, 无法逐一标定, 对于结构和沸点相似的物质可近似采用相同的响应因子<sup>[6]</sup>, 仅对单环酚(即一元酚、二元酚和愈创木酚)进行定量分析。从表 4 可看出, 加入催化剂后, 单环酚种类、总产率相比原样均有所降低, 但纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{TiO}_2$  对简单酚类表现出较高的选择性。纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的苯酚和甲酚产率相比木质素原样提高一倍, 这可能是因为  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的弱酸性不足以脱除键能更大的酚羟基, 但对于单酚(苯酚、甲基酚、乙基酚)的选择性相比其他催化剂较高, 较强的脱氧作用也是气体产率升高的主要因素<sup>[19]</sup>。 $\text{TiO}_2$  的苯酚和甲酚产率相比原样也略有升高, 但其对愈创木酚的选择性最为显著,

相比原样,二甲氧基苯酚、4-甲基愈创木酚提高了近30%,其他酚类产率均有所降低,可以推测 TiO<sub>2</sub>能促进简单酚类的形成。这可能是因为 TiO<sub>2</sub>作为一种非计量n型半导体,晶体原子束缚的准自由电子受热容易激发,形成空穴。价带空穴的形成会将催化剂表面吸附的羟基(—OH)转化为羟基自由基(·OH),进而诱导自由

基反应,如羟基化、脱烷基和脱甲基化等反应,产生较多的愈创木酚及其中间体;另一方面,羟基自由基还会和木质素酚、醛、烷氧基等官能团发生抽氢反应或者通过亲电加成与苯环结合形成苯酚,断裂β—O—4、α—O—4等木质素单元间的连接键<sup>[20-21]</sup>。

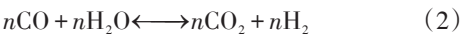
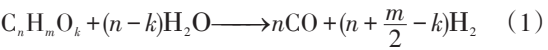
表4 不同催化剂条件下热解油主要组分  
Table 4 Main compounds of bio-oil of UF lignin with different catalysts

化合物		产率/mg·g <sub>lignin</sub> <sup>-1</sup>							
		原样	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	CaO	CuO	纳米 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>
一元酚	苯酚	0.57	nd	nd	nd	nd	nd	1.38	0.79
	2-甲基苯酚	0.96	nd	0.20	nd	nd	nd	2.24	1.31
	对甲酚	0.85	0.23	nd	nd	nd	nd	1.34	0.68
	2,4-二甲基苯酚	0.71	0.20	0.22	nd	0.07	0.05	0.17	0.29
	单酚总产率	3.98	0.70	0.42	0.00	0.07	0.05	5.13	3.47
苯二酚	邻苯二酚	2.70	0.34	nd	nd	nd	nd	nd	nd
	4-甲基邻苯二酚	2.07	0.58	nd	nd	nd	0.07	nd	0.35
	苯二酚总产率	4.77	0.92	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.35
愈创木酚	2-甲氧基苯酚	18.73	13.87	17.62	11.54	12.55	11.98	21.67	24.21
	4-甲基愈创木酚	18.24	14.48	12.15	12.10	12.84	13.46	21.22	24.46
	4-乙基愈创木酚	12.72	3.91	11.66	11.92	12.22	12.05	11.24	13.33
	4-乙烯基愈创木酚	8.03	3.20	3.90	1.49	1.21	2.58	4.18	7.63
	2-甲氧基-3-(2-丙烯基)-苯酚	1.49	0.22	0.15	0.13	0.22	0.15	nd	0.42
	2-甲氧基-4-(1-丙烯基)-苯酚	6.15	2.01	0.84	1.04	1.41	1.56	0.55	2.03
	1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-2-丙酮	2.27	0.79	nd	0.26	0.63	0.51	nd	0.67
	3-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基苯基)-1-丙酮	5.62	1.39	nd	0.30	0.97	0.72	nd	1.71
	愈创木酚总产率	81.55	39.90	43.31	38.77	43.38	43.00	58.87	78.29
	单环酚总产率	90.29	41.52	46.74	38.77	43.46	43.11	64.00	82.11

注:nd表示未检测到。

2.5 气体产物组成特性

气体产物的分布如图7所示。从图7a可看出,原样的H<sub>2</sub>产率只有1.25 mmol/g,加入催化剂后H<sub>2</sub>产率明显提升,其中CaO的H<sub>2</sub>产率最高,达到3.3 mmol/g,其次是Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZnO的H<sub>2</sub>产率约为2.5 mmol/g。较多文献表明,ZnO和CaO都能促进生物质热解产物中含氧化合物(C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>O<sub>k</sub>)向CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>的转化,即大分子挥发分的二次裂化<sup>[22]</sup>。反应方程式为:



ZnO气体产物中CO<sub>2</sub>含量并未明显增大,但CO含量较高且气体绝对产率明显升高,说明ZnO促进挥发分裂解气化,而对于水煤气变换反应无明显促进作用。CaO能吸收气相中的CO<sub>2</sub>,发生CaO碳酸化反应,降低气体组分中CO<sub>2</sub>的分压力,促进水煤气变换正反应的进行<sup>[23]</sup>。也有文献指出,CaO不仅仅只是吸收CO<sub>2</sub>,还起到一定的催化效果,CaO表面吸附的氧离子物种(O<sup>2-</sup>)极不稳定,会破坏苯环π电子云的稳定性,使苯环发生裂解,生成更多的H<sub>2</sub><sup>[24]</sup>。CaCO<sub>3</sub>的作用效果则与CaO正相反,其饱和的吸收状态在高温下会有部分CO<sub>2</sub>析出,抑制水煤气变换正反应的发生,CO产率提高<sup>[25]</sup>。

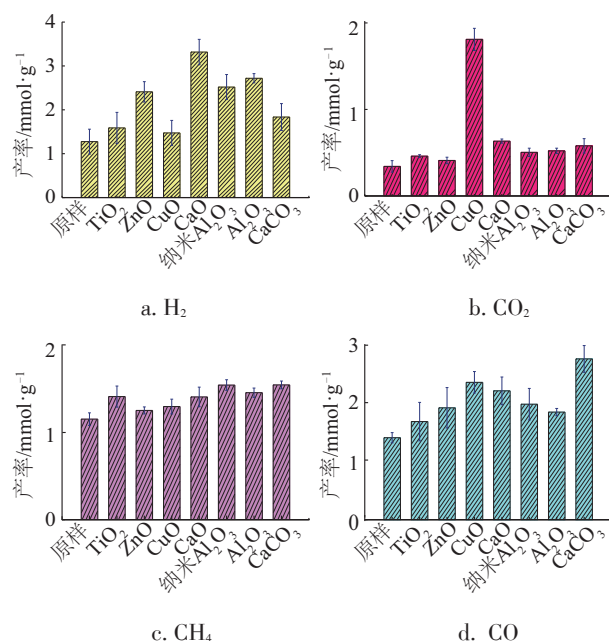


图7 不同催化剂UL热解气体组分分布

Fig. 7 Distribution of UL pyrolysis gas with different catalysts

$\text{Al}_2\text{O}_3$  和纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  虽然晶粒尺寸存在较大差别,但表面的弱酸位点均能促进 C—H 键的断裂,  $\text{H}_2$  产率的提高可能归因于氢自由基的结合,同时纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面积碳的形成主要是由于较小芳香化合物在孔道外发生二次聚合反应,苯环间的缩聚反应被认为是  $\text{H}_2$  的主要来源<sup>[26]</sup>。

$\text{CuO}$  的  $\text{CO}_2$  产率相比原样和其他催化剂增加了近 3 倍,达到  $1.8 \text{ mmol/g}$ ,  $\text{CO}$  产率仅次于  $\text{CaCO}_3$ , 达到  $2.5 \text{ mmol/g}$ 。值得注意的是,从反应后的固体残渣中还发现紫红色固体,这也验证了之前的假设:  $\text{CuO}$  并不仅仅扮演催化的作用,还参与了反应。  $\text{CuO}$  能被固体焦炭中的 C 还原生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$ , 而且还会发生气相还原反应,和挥发分以及  $\text{CH}_4$ 、 $\text{H}_2$  等还原性气体反应。此外,  $\text{CuO}$  和 C 的反应也会促进木质素骨架中连接键的断裂,产生许多小分子碎片,使液体产率大幅提高,但同时大部分碳也以  $\text{CO}_2$  的形式被消耗。

### 3 结 论

1) 多级超滤膜处理工艺有效脱除木质素中的灰分,得到纯净、多分散度较低的木质素特征芳香骨架结构。UL 结构以 G 型单元为主。

2)  $\text{CuO}$  参与了焦炭氧化反应,生成大量  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ , 液体产物中含氮化合物产率较高;  $\text{ZnO}$  酮类产率提高,同时还促进了  $\text{H}_2$  的生成;  $\text{CaO}$  对  $\text{CO}_2$  的吸收作用,促进

了水煤气变换反应平衡的右移,  $\text{H}_2$  产率提高;  $\text{TiO}_2$  催化表面羟基发生自由基反应,对单酚和愈创木酚的选择性提高;  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  单酚的选择性提高,  $\text{H}_2$  产率也有所提高。几种催化剂对芳烃产率都有促进作用。

3) 从造纸黑液中提取高品质木质素,实现了资源的有效回收,通过热解方式可实现木质素的高效利用,现阶段的催化剂筛选可为后续的精制催化剂设计提供参考,如何进一步提高目标产品的选择性仍有待深入研究。

### [参考文献]

- [1] 蔡明亮, 白生杰, 刘明华. 造纸黑液的处理及资源化利用现状[J]. 华东纸业, 2016, 49(1): 39-42.  
CAI M L, BAI S J, LIU M H. Current status of treatment and resource utilization of papermaking black liquor[J]. East China paper, 2016, 49(1): 39-42.
- [2] ZHANG M, FERNANDO L P, RESENDE A, et al. Catalytic fast pyrolysis of aspen lignin via Py-GC/MS[J]. Fuel, 2014, 116(1): 358-369.
- [3] ZHANG H Y, XIAO R, NIE J L, et al. Catalytic pyrolysis of black/liquor lignin by co-feeding with different plastics in a fluidized bed reactor[J]. Bioresource technology, 2015, 192(18): 68-74.
- [4] LIU Q, WANG S R, ZHENG Y, et al. Mechanism study of wood lignin pyrolysis by using TG-FTIR analysis [J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2008, 82(1): 170-177.
- [5] KALOGIANNIS K G, STEFANIDIS S D, MICHAIOLOF C M, et al. Pyrolysis of lignin with 2DGC quantification of lignin oil: effect of lignin type, process temperature and ZSM-5 in situ upgrading[J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2015, 115(5): 410-418.
- [6] NAIR V, VINU R. Production of guaiacols via catalytic fast pyrolysis of alkali lignin using titania, zirconia and ceria [J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2016, 119(3): 31-39.
- [7] OFEI D, MANTEA J A R, BABUC S P. Selective defunctionalization by  $\text{TiO}_2$  of monomeric phenolics from lignin pyrolysis into simple phenols[J]. Bioresource technology, 2013, 28(22): 508-516.
- [8] MA Z Q, CUSTODIS V, HEMBERGER P, et al. Chemicals from lignin by catalytic fast pyrolysis, from product control to reaction mechanism[J]. Chimia, 2015, 69(10): 597-602.
- [9] MOHAMMED I Y, ABAKR Y A, KAZI F K, et al. Effects of pretreatments of napier grass with deionized

- water, sulfuric acid and sodium hydroxide on pyrolysis oil characteristics [J]. *Waste and biomass valorization*, 2016, 8(3): 755-773.
- [10] LI J, CHEN Y Q, YANG H P, et al. Correlation of feedstock and bio-oil compound distribution [J]. *Energy & fuels*, 2017, 31(7): 7093-7100.
- [11] SCHOLZE B, MEIER D. Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups [J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2001, 60(1): 41-54.
- [12] 李明玉, 张方达, 黄安民, 等. 杨木和杉木磨木木质素的红外光谱分析 [C]//第十八届全国分子光谱学学术会议论文集, 苏州, 2014.
- LI M Y, ZHANG F D, HUANG A M, et al. Infrared spectroscopy analysis of lignin from poplar and Chinese fir [C]// *Proceedings of the 18th National Conference on Molecular Spectroscopy*, Suzhou, 2014.
- [13] 郭京波. 基于谱学方法的竹木质素化学结构分析 [D]. 成都: 四川师范大学, 2005.
- GUO J B. Analysis of chemical structure of bamboo lignin based on spectroscopy [D]. Chengdu: Sichuan Normal University, 2005.
- [14] 李波, 邵玲玲. 氧化铝、氢氧化铝的 XRD 鉴定 [J]. *无机盐工业*, 2008, 59(2): 54-57.
- LI B, SHAO L L. XRD identification of alumina and aluminium hydroxide [J]. *Inorganic salt industry*, 2008, 59(2): 54-57.
- [15] Monshi A, Foroughi M R, Monshi M R. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nanocrystallite size using XRD [J]. *World journal of nano science and engineering*, 2012, 2(3): 154-160.
- [16] MA Z Q, TROUSSARD E, VAN BOKHOVEN J A. Controlling the selectivity to chemicals from lignin via catalytic fast pyrolysis [J]. *Applied catalysis A: general*, 2012, 423-424(9): 130-136.
- [17] NOLTE M W, SHANKS B H. A Perspective on catalytic strategies for deoxygenation in biomass pyrolysis [J]. *Energy technology*, 2017, 5(1): 7-18.
- [18] FERMOSE J, HERNANDO H, JANA P, et al. Lamellar and pillared ZSM-5 zeolites modified with MgO and ZnO for catalytic fast-pyrolysis of eucalyptus woodchips [J]. *Catalysis today*, 2016, 277(11): 171-181.
- [19] NGUYEN T S, HE S, LEFFERTS L, et al. Study on the catalytic conversion of lignin-derived components in pyrolysis vapour using model component [J]. *Catalysis today*, 2016, 259(1): 381-387.
- [20] MIZUGUCHI J, TSUKADA Y, TAKAHASHI H. Recovery and characterization of reinforcing fibers from fiber reinforced plastics by thermal activation of oxide semiconductors [J]. *Materials transactions*, 2013, 54(3): 384-391.
- [21] LAURAGUAIS A, COEUR-TOURNEUR C, CASSEZ A, et al. Atmospheric reactivity of hydroxyl radicals with guaiacol (2-methoxyphenol), a biomass burning emitted compound: secondary organic aerosol formation and gas-phase oxidation products [J]. *Atmospheric environment*, 2014, 86(16): 155-163.
- [22] MACIEL A V, JOB A E, DA NOVA MUSSEL W, et al. Bio-hydrogen production based on catalytic reforming of volatiles generated by cellulose pyrolysis: An integrated process for ZnO reduction and zinc nanostructures fabrication [J]. *Biomass and bioenergy*, 2011, 35(3): 1121-1129.
- [23] 丁鼎. 金属元素在生物质一体化制氢中的催化作用研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
- DING D. Catalytic action of metal elements in integrated hydrogen production from biomass [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017.
- [24] UDOMSIRICHAKORN J, BASU P, SALAM P A, et al. Effect of CaO on tar reforming to hydrogen-enriched gas with in-process CO<sub>2</sub> capture in a bubbling fluidized bed biomass steam gasifier [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2013, 38(34): 14495-14504.
- [25] CHO D-W, KWON G, YOON K, et al. Simultaneous production of syngas and magnetic biochar via pyrolysis of paper mill sludge using CO<sub>2</sub> as reaction medium [J]. *Energy conversion and management*, 2017, 145(15): 1-9.
- [26] YANG H P, YAN R, CHEN H P, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. *Fuel*, 2007, 86(12-13): 1781-1788.

## STUDY ON CATALYTIC PYROLYSIS CHARACTERISTICS OF LIGNIN ULTRAFILTRATED FROM BLACK LIQUOR

Dong Zhiguo<sup>1</sup>, Liu Zihao<sup>1</sup>, Li Jian<sup>1</sup>, Yang Haiping<sup>1</sup>, Wang Lei<sup>2</sup>, Chen Hanping<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. College of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430079, China)

**Abstract:** The lignin extracted by ultrafiltration of papermaking black liquor was studied. The physicochemical properties of ultrafiltrate lignin were studied by Fourier transforming infrared spectrum (FT-IR) and Gel permeation chromatography (GPC). ZnO, CuO, nanoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, TiO<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub> were selected as catalysts, and the in situ catalytic pyrolysis experiments of lignin were carried out in a fixed bed at 550 °C. The results show that the multistage ultrafiltration process can effectively remove impurities in the black liquor and obtain pure and low polydisperse lignin. Nano Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> have higher selectivity for monohydric phenol and guaiacol; CuO promotes bio-char cracking and produces more CO<sub>2</sub> and CO; ZnO, CaO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promotes the release of H<sub>2</sub>; CaCO<sub>3</sub> increases CO yield. These conclusions provide a scientific reference for the subsequent refinement design of lignin.

**Keywords:** ultrafiltration; lignin; pyrolysis; catalyst; black liquor of papermaking