

分子筛合成及金属改性催化生物质水热液化制油研究进展

周建平^{1,2}, 艾仙斌^{1,2*}, 石金明^{1,2}, 刘 丰^{1,2}, 程肖帝^{1,2}, 程 刚^{1,2}

(1.江西省科学院能源研究所, 江西 南昌 330096; 2.江西省碳中和研究中心, 江西 南昌 330096)

摘要:简要概述了分子筛的合成方法,系统对比了分子筛原位催化和金属改性催化生物质水热液化制油特性,并对促进分子筛更好应用于生物质水热液化制油进行了展望,旨在实现生物油呈体系规模化应用。

关键词:分子筛;催化;金属改性;水热液化;生物油

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)07-0024-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.07.005

Research progress on the synthesis of molecular sieves and metal-modified catalytic hydrothermal liquefaction of biomass for oil production

ZHOU Jian-ping^{1,2}, AI Xian-bin^{1,2*}, SHI Jin-ming^{1,2}, LIU Feng^{1,2},
CHENG Xiao-di^{1,2}, CHENG Gang^{1,2}

(1.Institute of Energy Research, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330096, China;

2.Jiangxi Carbon Neutralization Research Center, Nanchang 330096, China)

Abstract: This article briefly summarizes the synthesis methods of molecular sieves, systematically compares the characteristics of in-situ catalysis by molecular sieves and metal-modified catalysis in the hydrothermal liquefaction of biomass for oil production, and looks forward to promoting the better application of molecular sieves in the hydrothermal liquefaction of biomass to produce oil, aiming to achieve the systematic and large-scale application of bio-oil.

Key words: molecular sieve; catalysis; metal modification; hydrothermal liquefaction; bio-oil

在全球能源结构转型和双碳战略驱动下,加快化石能源向低碳能源甚至零碳能源的转换变得愈发迫切^[1]。生物质凭借可再生、资源分布广、污染小等特点,被视为构建绿色低碳循环经济体系的重要载体^[2],而水热液化^[3-5]作为生物油制备的一种重要方式,可以将生物质包含的大分子细胞化合物裂解为较小的、不稳定和高反应性的中间体,中间体经过聚合后会形成分子质量较高的生物油。然而得到的生物油含氧量高、含水率大,导致热值较低,难以直接替代化石能源。因此,需要采取措施提高生物油碳、氢元素含量,降低生物油中氧、氮等元素含量,以提高生物油稳定性和热值,而催化剂的使用能有效促进生物油的提质升级。

催化剂主要可分为均相和非均相 2 类^[6],其中非均相催化剂具有高活性、易回收等特点,可分为碱土金属催化剂、过渡金属基催化剂、钨系氧化物催化剂和分子筛催化剂。比较可知,分子筛催化剂结晶

状态以硅酸盐或硅铝酸盐为主,载体骨架中的单个位点、团簇和纳米颗粒以及与骨架相关的位点和非骨架位置,使催化剂在 Brønsted 酸、Lewis 酸和非骨架金属催化反应过程中具有出色的活性和独特的形状选择性,以及增强的稳定性和回收性,这些特性促使分子筛^[7-9]被广泛用于水热液化制备生物油过程。通过系统阐述分子筛合成方式及分子筛原位催化和金属改性催化生物质水热液化制油特性,对于利用分子筛提高生物质水热液化制油率和改善生物油品质具有重要的现实意义。

1 分子筛的合成方法

分子筛具有规则的孔道,是由初级结构单元 TO₄(T 常为 Si、Al、P、Ge、Ga 和 B 等)通过公共氧桥连接而成的三维晶体,按形成方式可分为天然分子筛和人工合成分子筛^[10-11],主要有 NaY 型、L 型、SAPO-34 型、TS-1 型、ZSM-5 型等。传统的分子筛

收稿日期:2026-02-28;修回日期:2026-05-11

基金项目:国家自然科学基金项目(52004114,52566005);江西省自然科学基金项目(20232BAB213009);江西省科学院省级科技计划项目包干制试点示范项目(2022YSBG21013,2022YSBG50001,2023YRCS002)

作者简介:周建平(1994-),男,硕士,助理研究员,研究方向为分子筛催化生物质水热液化制油,2698544024@qq.com;艾仙斌(1986-),男,博士,研究员,研究方向为固废资源化综合利用,通讯联系人,axbjxas@163.com。

合成方法主要有水热合成法、离子热合成法、离子交换法等,但传统合成方法需使用模版剂,会产生大量废液,且晶化时间长、耗能较大,因此研究者提出开发绿色合成方法,包括微波合成法、无溶剂合成法、晶种导向法等,主要表现在合成过程低能耗,反应原料绿色化,分子筛不同合成方法的优缺点如表 1 所示。

表 1 分子筛不同合成方法的优缺点

合成方法	优点	缺点
无溶剂合成 ^[11]	提高分子筛收率,不使用溶剂,方法简单	成核比较集中,容易出现聚集,导致孔道不易利用
水热合成 ^[12-13]	原材料来源多,合成便利,操作简单	会使用模板剂,晶化时间长,耗能大
离子热合成 ^[14-15]	离子液体既能作为溶剂,也能兼作模版剂,合成分子筛种类丰富	离子液体独特的蒸气压和极性易造成晶体尺寸较大
无模版剂合成 ^[16-18]	不使用模板剂,绿色经济环保,合成产品的部分性能优于使用模板剂合成产品	合成相区窄,增大合成难度,且易形成杂晶,导致晶粒尺寸难以控制
微波合成 ^[19-21]	结晶周期短,经济省时,纯度高及粒径均匀	无法控制反应,成本太高

1.1 水热合成法

水热合成法是将硅源、铝源、模板剂和水按照一定的顺序混合后,置于反应釜内晶化反应,之后经过冷却、分离、洗涤、干燥、离子交换等处理,最终高温煅烧得到分子筛。Sadeghpour 等^[12]以四丙基溴化铵(TPABr)为模板剂,采用高温水热合成方法成功制备纳米 ZSM-5 分子筛。结果表明,当水热温度为 350℃、结晶时间为 0.5 h 时,合成的 ZSM-5 分子筛具有独特的孔结构、较好的稳定性和较高的酸强度,是甲醇制低碳烯烃的高效择形催化剂。于文鹤^[13]以粉煤灰为主要原料,采用水热合成法制备出具有低硅铝比的介孔 ZSM-5 分子筛。发现随着水热晶化的时间增长,ZSM-5 分子筛持续结晶生长且温度每降低 10℃,晶化成熟的时间就要提高 12 h。若晶化时间过长,会导致分子筛过度成熟,形貌膨胀呈现椭球体颗粒,结晶度下降,出现晶体退化现象,不利于晶体的成熟,如图 1 所示^[13]。水热合成方法工艺简单,但是会使用模版剂,晶化时间较长,耗能增加。

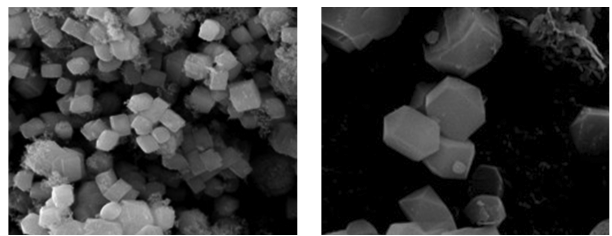


图 1 水热合成法制备分子筛形貌

1.2 离子热合成法

离子热合成法是以离子液体作为溶剂进行分子筛的合成,相比水溶剂,离子液体在合成某些分子筛时能够起到模板剂的作用,且由于离子液体种类繁多,可为合成新型分子筛提供良好平台。李露^[14]以二乙胺盐酸盐和二乙醇为反应介质,通过离子热法

成功设计并制备了纳米和多级孔磷酸硅铝分子筛,发现温度对 SAPO-41 分子筛的生成影响很大,当温度提高至 200℃ 时,会发生转晶,生成较稳定的 SAPO-11 晶体,且伴随反应温度的升高,SAPO-41 分子筛由亚稳状态转晶为较稳定的 SAPO-11 分子筛,结构则从具有 10 元环孔道的 AFO 结构向具有 10 元环孔道的 AEL 结构转变。周骏峰等^[15]选用成分为 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐的离子液体作为模版剂兼溶剂,成功制备出 ZSM-22 分子筛,研究发现所得 ZSM-22 分子筛晶体长度为 700~800 nm,宽度为 50~80 nm,与以 HAD 为有机模板剂的样品晶粒尺寸相近。离子热合成法中离子液体和合成温度是缩短 ZSM-22 分子筛诱导期,加速成核和晶体生长过程的关键因素,然而离子液体独特的蒸气压和极性往往导致所合成的分子筛晶体尺寸较大。

1.3 无模版剂合成法

无模版剂合成法指在合成过程中不添加有机胺和无机胺等作为结构导向剂,加入提前准备好的晶种或者直接加入硅源、铝源合成,合成过程如图 2 所示^[11]。马通等^[16]研究发现,与有模板剂相比,无模板剂合成 ZSM-5 分子筛更容易均匀形成 ZSM-5 晶核,铝分布也更为均匀,且会表现出更高的裂解稳定性,转化率可在 1 200 min 内保持在 96% 以上。甘海波等^[17]采用无模板剂的含氟合成液合成束状多级孔 ZSM-5 分子筛,通过浸渍制得 Mo/HZSM-5-H 催化剂并应用于甲烷无氧芳构化反应,结果发现 Mo/HZSM-5-H 具有明显的介孔特征和较为理想的酸位分布,催化活性更高,芳烃产物更狭窄,甲烷转化率最高为 14.0%。刘菲菲等^[18]以粉煤灰和硅灰为铝源和硅源,采用水热活化-晶化两步法,在不使用有机模板剂的条件下制备 ZSM-5 分子筛,结果表明当第一步水热活化 15 h,第二步水热晶化 24 h 和

NaOH 添加量为 0.2 g 时,制备的 ZSM-5 分子筛与商用 ZSM-5 分子筛相比相对结晶度达到 77%。无模板剂法直接合成分子筛,绿色经济环保,合成产品

的部分性能优于有模板剂所合成产品,但合成相区窄,加大分子筛合成难度,且易形成杂晶,导致晶粒尺寸难以控制。

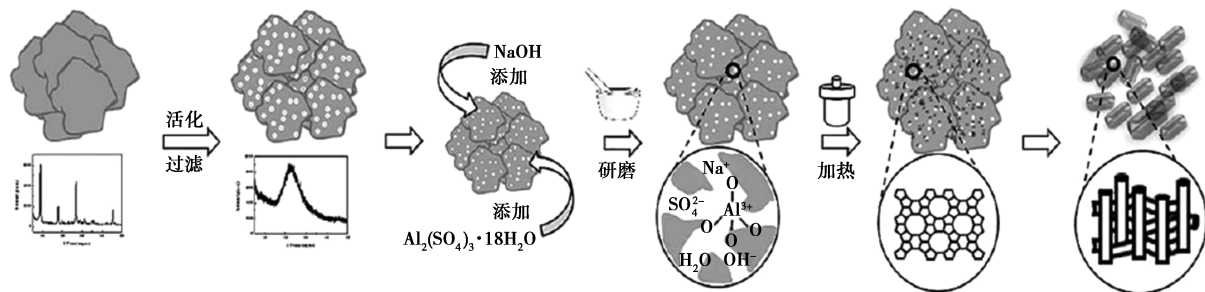


图 2 无模板剂合成分子筛示意图

1.4 微波合成法

微波合成法是利用微波辅助的形式加速分子之间产生相互碰撞、挤压、摩擦、重组,进而得到纯度高、粒度均匀分子筛。王达锐等^[19]采用微波法高效合成含有 100% 活性组分的全结晶 ZSM-5 分子筛,结果发现,采用微波辐射的加热方式,在优化的合成配方条件下,经过 8 h 晶化,ZSM-5 分子筛的相对结晶度已达到 100%,晶体形貌规整,97% 铝原子为四配位状态,机械强度高达 110 N/cm,完全满足工业应用需求。Somani 等^[20]采用常规水热合成法和微波合成法制备 ZSM-5 型沸石,比较后发现 2 种合成法制备的 ZSM-5 型沸石在各项特性上均表现一致,但经微波处理的凝胶结晶周期为水热合成法的一半。Fukasawa 等^[21]使用微波加热法水热合成了直径约为 20 nm 的含介孔分级 ZSM-5 催化剂,实验过程中微波加热促进了沸石纳米晶体的生成,由此产生间隙形成介孔。微波合成分子筛具有结晶周期短、经济省时、纯度高及粒径均匀的特点,稳定性也高于常规水热合成的分子筛,但微波辐射仪器的使用导致反应不易控制,使用成本较高。

2 分子筛原位催化生物质水热液化制油特性

生物质水热液化过程中,生物质含有的有机物质会转化为小分子液态油,该过程伴随诸多复杂的化学反应,如催化裂化反应、脱羧/脱羰反应、酯化反应、加氢裂化反应、烷基化反应和加氢还原反应,主要表现为通过脱羧、脱羰将有机物中的 O 以 H₂O 或者碳的氧化物形式释放,以及通过加氢提高 H/C 比,改良生物油品质,反应机理如图 3 所示^[22]。分子筛具有强酸性,它的加入促进了生物油中的脂肪酸与溶剂中的乙醇发生酯化反应,利用酯交换反应

中的脱水作用,降低生物油中的氧含量,从而提高生物油的质量。同时,分子筛的加入提高了生物油的脱氮效果,降低了生物油中氮的比例,进一步提升了生物油的质量。

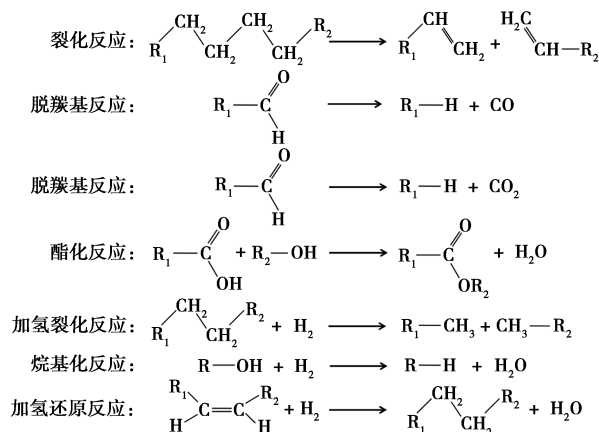


图 3 生物质催化改性相关反应过程

杨健^[23]研究了青霉素菌渣在“乙醇-水”混合反应体系下催化水热液化制备生物油的反应特性,通过对比 4 种不同的分子筛(HZSM-5、MCM-41、 γ -Al₂O₃ 以及 β),结果发现添加量均为 15% 时达到最高的生物油产率,微孔分子筛 HZSM-5 的芳构化作用和 γ -Al₂O₃ 的脱氧作用可以有效降低生物油中氧含量,提高生物油中氢含量,从而实现脱氧加氢,介孔分子筛 MCM-41 的开环、脱羧作用和 β 催化剂的阳离子交换作用可以显著降低生物油中氮含量,从而实现生物油脱氮。Yuan 等^[24]在水热液化过程中添加 ZSM-5 分子筛,在相同条件下,与非催化剂相比,生物油的 O/C 和 H/C 摩尔比下降,证明生物油可以通过脱水或脱羧来还原。分子筛由于强酸性和形状选择性,可以去除含氧化合物中的氧,从而改善生物油的质量。然而,由于 ZSM-5 的强酸性,严

重的结焦会导致在生物油改质中的活性降低。分子筛的酸性可以通过加入镍、钴、铁和镓等过渡金属来调节,以提高生物油的产率,减少分子筛表面结焦。

3 分子筛金属改性催化生物质水热液化制油特性

通过采用浸渍法或离子交换法给分子筛负载镍、钴、铁和镓等过渡金属进行改性,既可以保证负载金属在分子筛表面形成游离氢键,对反应物进行择型催化,以通过脱羟基等过程完成脱氧,并与其他化学反应的复合反应,使有机物进一步裂解为小分子化合物,又可以使金属离子在分子筛表面形成新的 Lewis 酸位,提高芳香烃的选择性,负载不同金属分子筛的脱氧机理如图 4 所示^[22]。

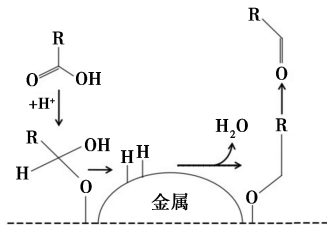


图 4 负载不同金属分子筛的脱氧机理

3.1 单金属负载

佟瑶^[25]探究镍、钴金属负载 HZSM-5 催化剂的加入对污泥水热液化生物油品质的影响,结果发现以过渡金属负载 HZSM-5 分子筛作为催化剂得到的生物油具有较高的氢含量和较低的氮、氧元素含量,金属物质的引入促进了污泥中的氮元素向水相和固体产物中的转移,降低了生物油中氮元素的含

量。在 1% Ni/HZ 反应条件下,生物油的热值高达 37.27 MJ/kg。Yang 等^[26]开发了一种微波辅助的两阶段水热液化反应工艺,并集成了负载镍的碱改性 HZSM-5 催化剂,负载质量分数 5% 的镍进一步促进了脱氧和加氢功能,与碱处理载体表现出较强的协同效应,使得反应后生成的烃含量提高到 48.1%,为从藻类中生产高质量、富含碳氢化合物的生物油提供了一条有前景的途径。与分子筛原位催化相比,负载单金属分子筛促进了生物油的脱氧和加氢,提高了生物油的脱氮效果,缓解了分子筛表面积碳引起的催化剂失活,限制了焦炭的生成。

3.2 多金属负载

刘良贝^[27]以中药渣为原料,利用金属负载分子筛提高生物油产率和品质。结果发现,与单金属负载催化剂相比,双金属负载催化剂的生物油产率变低,水相产物增加,但是药渣的转化率和产气率增加。Feng 等^[28]采用浸渍法合成了催化剂 Ni/MCM、Al/MCM-41、Ni-Al/MCM-41,其中 Ni-Al/MCM-41 的生物油产率最高为 56.2%,生物油的含氧量和含氮量明显降低,这表明 MCM-41 上负载镍和铝,催化剂的酸强度会增加,能促进木质素的降解。多金属负载分子筛由于不同金属之间的协同作用,与单金属负载分子筛相比,具有更优异的催化活性、选择性以及稳定性,然而多金属负载分子筛会加速中间体的分解和水溶性有机小分子的生成,限制中间体向生物油的转化,导致水相产物产率增加和生物油产率降低。分子筛原位催化和金属改性催化下生物油元素质量分数及高热值如表 2 所示。

表 2 分子筛原位催化和金属改性催化下生物油元素质量分数及高热值

分子筛类别	原料类别	负载载体	组分/%					HHV/(MJ·kg ⁻¹)
			C	H	O	S	N	
HZSM-5 ^[23]	青霉素菌渣	—	71.44	8.91	9.57	—	9.28	33.84
MCM-41 ^[23]	青霉素菌渣	—	71.08	8.71	9.03	—	10.38	33.40
HZSM-5 ^[25]	污泥	镍	74.96	9.35	2.91	1.39	11.40	36.44
HZSM-5 ^[26]	螺旋藻	镍	75.60	10.70	12.30	—	1.40	38.68
MCM-41 ^[27]	中药渣	铁-镍	69.46	6.27	0.12	0.06	14.55	29.86
MCM-41 ^[28]	木质素	镍-铝	84.20	8.80	7.00	—	0.20	36.60

4 结论

分子筛合成经历了传统工艺向绿色制备转变,展现出能耗低、原料绿色、性能佳等优点,且与分子筛原位催化生物质水热液化制油对比,采用金属改

性处理的分子筛能有效提高生物油产率和改善生物油品质。然而分子筛的使用存在合成成本较高、晶粒尺寸难控制、水热液化反应中生物油易堵塞孔径导致失去活性、反应结束后不易回收等问题。因此,为了更好地促进生物质水热液化制油发展,可从以

下几方面进行展望。

(1) 依据分子筛的结构性质, 采取廉价易得的原材料来合成分子筛, 降低制备成本, 同时优化绿色合成工艺, 减少合成过程中杂晶颗粒的形成, 定向设计分子筛的晶粒形态。

(2) 探究新型分子筛在生物质水热液化中的作用机制, 采取改善分子筛的形貌特征或强化分子筛表面结构, 在促进生物油加氢脱氧降氮的同时, 方便分子筛和生物油分离回收, 以延长分子筛的使用寿命。

(3) 深入研究金属改性分子筛催化生物质水热液化制油特性, 引入多级孔结构或多金属活性位点等方式, 调节金属负载分子筛催化剂的酸性, 提高催化活性和选择性, 防止分子筛表面积碳结焦而引起催化剂失活。

参考文献

- [1] 龙潇, 张晋宾, 陈令特. 未来能源技术展望[J]. 发电技术, 2025, 46(4): 651-693.
- [2] 支世涛, 王文文, 庞亚杰. 农林废弃物的高值化转化研究进展[J]. 现代化工, 2025, 45(2): 52-56.
- [3] 程肖帝, 石金明, 艾仙斌, 等. 共水热液化关键参数对废弃稻秆与城市污泥制油的影响[J]. 能源研究与管理, 2025, 17(2): 101-107.
- [4] 丁文冉, 李欢, 赵保峰, 等. 农林废弃物生物质水热液化研究探讨[J]. 现代化工, 2021, 41(10): 23-27.
- [5] 冯炘, 林祥飞, 朱哲, 等. 市政污泥与菌糠共水热液化制生物油的研究[J]. 现代化工, 2021, 41(2): 92-95, 101.
- [6] 付尹宣, 邓同辉, 阙志刚, 等. 废弃塑料水热液化转化研究进展[J]. 塑料科技, 2023, 51(9): 108-113.
- [7] Yousefzadeh H, Borhan E, Haznedaroglu B Z, *et al.* Hydrothermal liquefaction of *Chlamydomonas nivalis* and *Nannochloropsis gaditana* microalgae under different operating conditions over copper-exchanged zeolites [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2024, 205: 109237.
- [8] 朱新元, 张越, 郝博天, 等. ZSM-5 分子筛催化城市污泥水热液化原油提质特性研究[J]. 能源环境保护, 2025, 39(3): 186-194.
- [9] 卢森森, 郭翔宇, 孙志强, 等. 污泥催化水热液化制备生物油的研究进展[J]. 中外能源, 2023, 28(3): 17-24.
- [10] Bahar Gürkaya Kutluk, Togayhan Kutluk. Sustainable bio-crude from microalgae via hydrothermal liquefaction: A circular path to clean energy a critical review[J]. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 2025, 83: 104613.
- [11] 侯慧琳. ZSM-5 分子筛的绿色合成、改性及 MTO 催化性能研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2022.
- [12] Sadeghpour P, Haghighi M. High-temperature and short-time hydrothermal fabrication of nanostructured ZSM-5 catalyst with suitable pore geometry and strong intrinsic acidity used in methanol to light olefins conversion [J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29(5): 1175-1188.
- [13] 于文鹤. 粉煤灰基 ZSM-5 分子筛合成及对有机染料吸附性能研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2023.
- [14] 李露. 离子热合成纳米和多级孔磷酸铝分子筛的研究[D]. 聊城: 聊城大学, 2022.
- [15] 周骏峰, 顾文瑶, 胡心洁, 等. 离子热合成 ZSM-22 分子筛及其晶化机理研究[J]. 汕头大学学报: 自然科学版, 2024, 39(4): 3-12.
- [16] 马通, 耿祖豹, 李冰, 等. 不同模板制备 ZSM-5 分子筛的酸性特征及催化裂解性能差异[J]. 化工学报, 2016, 67(8): 3374-3379.
- [17] 甘海波, 叶枫, 吕义辉, 等. 无模板剂合成束状多级孔 ZSM-5 分子筛及其催化剂的甲烷无氧芳构化反应性能研究[J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2022, 47(4): 92-98.
- [18] 刘菲菲, 韦锦, 赵婷, 等. 硅灰/粉煤灰基 ZSM-5 分子筛的无模板剂合成及催化转化废塑料性能[J]. 精细化工, 43(3): 611-620.
- [19] 王达锐, 孙洪敏, 薛明伟, 等. 微波法高效合成全结晶 ZSM-5 分子筛及其催化性能[J]. 化工进展, 2023, 42(7): 3582-3588.
- [20] Somani O G, Choudhari A L, Rao B S, *et al.* Enhancement of crystallization rate by microwave radiation: Synthesis of ZSM-5 [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2003, 82(3): 538-545.
- [21] Fukasawa T, Otsuka K, Murakami T, *et al.* Synthesis of zeolites with hierarchical porous structures using a microwave heating method [J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2021, 42: 100430.
- [22] 马九利. 分子筛在甘蔗渣水热制备生物油中的应用[D]. 北京: 中国石油大学, 2018.
- [23] 杨健. 乙醇-水反应体系青霉素菌渣催化水热液化制备生物油[D]. 北京: 北京科技大学, 2022.
- [24] Yuan C, Wang S, Qian L, *et al.* Effect of cosolvent and addition of catalyst (HZSM-5) on hydrothermal liquefaction of Macroalgae [J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(14): 8841-8851.
- [25] 佟瑶. 污泥水热液化制油过程中氮元素迁移转化研究[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2021.
- [26] Yang C Y, Ma X R, Fan Y H, *et al.* Synergistic catalytic upgrading of spirulina bio-oil via Ni@alkali-modified HZSM-5 in microwave-assisted two-stage hydrothermal liquefaction [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2025, 123: 102277.
- [27] 刘良贝. 基于金属催化剂的中药渣水热液化制备生物油研究[D]. 济南: 齐鲁工业大学, 2024.
- [28] Feng L, Li X H, Wang Z Z, *et al.* Catalytic hydrothermal liquefaction of lignin for production of aromatic hydrocarbon over metal supported mesoporous catalyst [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 323: 124569. ■