

NiO/HZSM-5 催化松木微波热解制生物油

张文涛¹, 杨忠连^{1,2}, 陈明强^{1*}, 曹巍巍¹

(1. 安徽理工大学 化学工程学院, 安徽 淮南 232001;

2. 安徽理工大学 地球与环境学院, 安徽 淮南 232001)

摘要: 生物质快速热解制生物油是解决能源短缺的有效途径, 通过催化剂的加入可使生物油成分定向转化为系列平台化合物, 有助于其高效利用。以松木屑为原料, 对其进行热重分析并研究了其热解行为。以 NiO/HZSM-5 为催化剂, 在微波功率为 800 W, 热解时间为 12 min 条件下对松木屑快速热解, 并对产物进行了热重分析和成分分析。结果表明, NiO/HZSM-5 的加入能使生物油产量略有提高。对液相产物的 GC-MS 分析表明, 所用催化剂对松木屑热解具有较好的脱氧效果, 有利于平台化合物的定向转化, NiO/HZSM-5 在微波加热条件下对生物油的产量及提质具有有效作用。

关键词: 生物质; 催化热解; 快速热解; 分子筛; 生物油

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0062-03

Bio-oil production from catalytic pyrolysis of pine sawdust by NiO/HZSM-5 using microwave heating

ZHANG Wen-tao¹, YANG Zhong-lian^{1,2}, CHEN Ming-qiang^{1*}, CAO Wei-wei¹

(1. School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;

2. School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: There is an effective way to solve the energy shortage problem via generation of bio-oil by fast pyrolysis of biomass. With the addition of the catalysts, the components of bio-oil will be directionally transformed into a series of platform compounds and be used efficiently. The pyrolysis behavior of pine sawdust which is used as raw material in this study is studied by TG analysis. The fast pyrolysis of pine sawdust is catalyzed by NiO/HZSM-5 for 12 minutes at 800 W microwave power in a microwave reactor. The obtained pyrolysis products are analyzed by gravimetric method and gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The result indicates that, adding NiO/HZSM-5 leads to a slight increase in the yield of bio-oil. All the catalysts used in this study show better deoxygenation effect for pine sawdust, which is beneficial to being directionally transformed into platform products. So, under microwave heating conditions, NiO/HZSM-5 has an effective role in improving the yield and quality of bio-oil.

Key words: biomass; catalytic pyrolysis; fast pyrolysis; zeolite; bio-oil

为解决能源短缺问题, 生物质快速热解液化制生物油工艺已成为国内外生物质研究的热点^[1]。然而液化产物生物油存在热稳定性差、易聚合、酸性较强、含氧量高以及高含水率等问题, 限制了其工业应用^[1]。因此, 生物油在使用前必须经过提质处理, 以增强其品质。而解决这一问题的关键在于选择合适的催化剂。

笔者以 HZSM-5 和 NiO/HZSM-5 作催化剂, 考察松木屑在微波催化热解条件下的气、液、固相产率及液相产物(生物油)分布情况。

38), 购自天津南开催化剂厂; 松木, 采集自淮南兄弟木材加工厂, 使用前将原料筛分后, 取 40~60 目粉状样品置于 105℃ 下干燥 12 h。松木的元素分析和组分分析如表 1 所示。

表 1 松木屑的元素和组分分析

样品	工业分析		元素分析				Q/(MJ·kg ⁻¹)	
	w(水分)	w(灰分)	w(挥发分)	w(固定碳)	w(C)	w(H)		w(N)
松木	12.69	0.28	73.42	13.61	49.10	5.21	0.50	18.2

1 实验部分

1.1 试剂与原料

六水合硝酸镍、氢氧化钠, 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; HZSM-5(硅铝质量比为

1.2 催化剂的制备

用共沉淀法制备 NiO/HZSM-5 催化剂。按金属单质负载量的 5% 称取六水合硝酸镍约 30 g(精确至 0.1 mg), 溶于去离子水配制成 0.1 mol/L 溶液, 加入适量 HZSM-5 搅拌均匀, 再用 0.1 mol/L 氢

收稿日期: 2014-01-01

基金项目: 国际自然科学基金(21376007); 安徽省教育厅自然科学基金重点项目(KJ2012A070); 安徽省高等学校省级自然科学基金项目(KJ2013Z074)

作者简介: 张文涛(1988-), 男, 硕士生, 主要从事生物质能源可再生利用的研究, 1143561941@qq.com; 陈明强(1964-), 男, 博士, 教授, 主要从事生物质能源转化方面的研究, 通讯联系人, 0554-6668742, mqchen@aust.edu.cn。

氧化钠溶液滴定至 pH = 7 ~ 8, 继续搅拌 1 h。静置一段时间后, 抽滤并洗涤至滤液为中性, 将滤饼于 120℃ 下干燥 5 h, 再置于 500℃ 马弗炉中焙烧 4 h。焙烧物经粉碎研磨后过 40 目筛, 装袋密封干燥保存, 即为所制 NiO/HZSM-5 催化剂。

1.3 热解装置及实验步骤

利用微波反应器对生物质催化热解进行研究, 经过对反应条件的摸索发现, 当微波功率为 800 W, 反应时间为 12 min 时, 对制取生物油较为有利^[2-3]。以此为催化快速热解实验条件, 考察催化剂对生物质原料热解产物分布的影响。

称取 10 g 绝干原料和微波吸收剂 SiC 颗粒, 混合后放入石英反应器中, 再放入一定量催化剂与之混合均匀。反应前向装置中通入 N₂ 置换, 接通微波发生装置电源并设定微波功率为 800 W, 反应时间为 12 min。反应产生的蒸汽使用 0.2 L/min N₂ 吹出, 并通过快速冷凝收集液体, 不凝气体用集气袋收集。

1.4 仪器分析

采用美国 TA 公司生产的 SDT2960 型热失重及高温差联用仪对原料松木屑进行热重分析。用 N₂ 作保护气, 流速为 60 mL/min, 升温之前预通气 10 min 置换。程序设定升温速率为 10 K/min, 终温 800℃。系统自动对热解过程中样品的质量变化等进行记录。

采用日本岛津生产的 XRD-7000X 射线衍射仪对催化剂 NiO/HZSM-5 进行物相检测。扫描管电压为 36 kV, 管电流为 20 mA, 扫描速度为 4°/min, 扫描范围为 5 ~ 80°。

采用日本岛津生产的 GC-MS QP-5050A 型气-质联用仪对热解液相产物(生物油)成分进行分析。载气为高纯 He, 进样口温度为 240℃, 检测器温度为 240℃, 柱流量为 1.4 mL/min, 分流比为 20:1, 进样量为 1 μL, 初始柱温为 50℃, 分析时则以 5℃/min 速度升至 180℃, 再以 10℃/min 升至 240℃。扫描范围核质比(*m/z*)为 50 ~ 500。

2 结果与讨论

2.1 原料松木屑的热重分析

松木屑热解时的热重特性曲线如图 1 所示。松木屑热解失重过程分为 4 个阶段: 第 1 阶段为室温到 220℃, 松木屑中少量的水分以及轻质挥发分脱除, 主要是脱除游离水; 第 2 阶段的温度为 220 ~ 365℃, 这一阶段是失重速率最大, 失重率大约为

63%, 此阶段主要反应纤维素和半纤维素的炭化、分解; 第 3 阶段的温度为 365 ~ 480℃, 此阶段主要发生木质素的分解反应, 导致失重; 最后的阶段是从 480℃ 至实验终温, 松木屑已完全分解, 开始结炭。

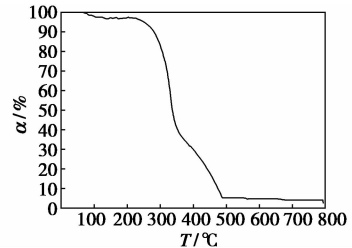


图 1 松木屑的热重曲线

2.2 热解催化剂 XRD 表征

对催化剂 NiO/HZSM-5 进行物相检测得 XRD 图谱, 如图 2 所示。由 2θ 角分别在 37.2° 和 43.3° 处出现的 NiO 特征峰可推断 NiO 已负载于 HZSM-5 载体上。

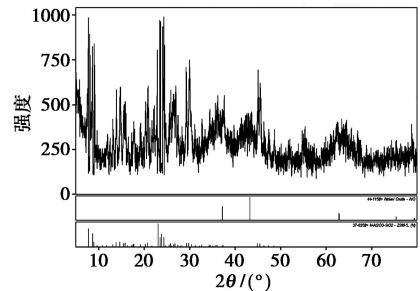


图 2 催化剂 XRD 图谱

2.3 热解产物的产率变化

催化剂使用前后对松木屑原料热解产物产率的影响如表 2 所示。与不加催化剂相比, 添加催化剂后液相产率亦发生不同程度的变化。其中添加 HZSM-5 后液相产率大幅降低, 幅度约在 5% ~ 8%。但若在 HZSM-5 上负载 NiO 后, 液相产率相对于 HZSM-5 来说有所提高, 但与松木屑热解效果类似。由此可知, NiO/HZSM-5 有利于提高液相产率, 其原因是 NiO/HZSM-5 能促进大分子低聚物裂解转化为轻质芳香族化合物以及其他小分子化合物, 降低了焦炭产率, 从而提高了生物油得率。

表 2 催化剂对松木屑热解产物产率的影响 %

催化剂	固体产率	液体产率	气体产率
HZSM-5	21.5	36.135	42.365
NiO/HZSM-5	20	44.735	35.265
空白	24.75	43.3	31.95

2.4 液相产物种类分析

用 GC-MS 分析了松木原料在催化剂作用下所

得热解液相产物成分,如图 3 所示。使用面积归一法对各谱图分别取 30 个峰进行分析,所得热解液相产物中的主要组分质量分数如表 3 所示。

表 3 热解液相产物中主要组分质量分数

序号	产物	相对峰面积/%		
		none	HZSM-5	NiO/HZSM-5
1	丙酮	2.56	—	1.04
2	丙烯醇	—	0.78	0.44
3	丁烯酮	1.12	—	0.97
4	3-甲氧基丙醛	2.31	—	0.8
5	乙酸	22.7	8.73	10.8
6	丙酸	4.03	1.81	1.2
7	丙醛	2.56	1.03	1.24
8	环戊酮	2.03	1.56	1.13
9	1-羟基-2-丁酮	8.59	4.81	4.2
10	糠醛	3.45	1.29	7.39
11	2-环戊烯酮	7.02	4.83	7.83
12	糠醇	1.35	7.64	4.78
13	3-甲基-1,2-环戊烷二醇	0.39	2.97	0.59
14	苯酚	2.49	5.23	13.97
15	3-甲基-1,2-环戊二酮	2.76	2.87	2.12
16	邻甲酚	—	4.5	0.78
17	愈创木酚	3.56	4.85	4.53
18	对甲基苯酚	—	1.22	—
19	2,6-二甲基苯酚	0.47	—	—
20	萘	0.82	—	—
21	2-甲氧基-4-甲基苯酚	3.55	4.01	4.55
22	4-乙基-2-甲氧基苯酚	1.19	2.02	2.6
23	邻苯二酚	—	4.53	12.2
24	2-甲氧基-4-乙基苯酚	5.01	1.28	1.22
25	2,5-二羟基甲苯	—	1.04	4.55
26	丁香酚	0.65	0.32	—
27	香草醛	1.23	—	—
28	4-丙烯基-2-甲氧基苯酚	0.48	—	—

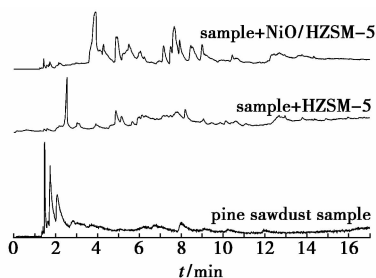


图 3 松木屑热解液相产物成分 GC-MS 图谱

热解产物主要是芳香族类、酸类、酮类、呋喃类。其中含有乙酸、糠醛、2-环戊烯酮、愈创木酚、苯酚

等物质。在不添加催化剂情况下,松木原料热解产物中都含有大量的酸类和酮类。生物油中成分主要是酸类、酮类、酚类,而酮类和酸类比重较大,其中酸类以乙酸为主。在添加催化剂微波热解后发现,热解产物中酸类和酮类含量均大幅降低,NiO/HZSM-5 的作用效果和 HZSM-5 类似^[4-7],因此可以推测,NiO 所构成的催化剂具有良好的脱氧效果,可提高生物油品质。

添加催化剂后,芳香族化合物质量分数都有大幅增加,其中添加 NiO/HZSM-5 作用最明显,最高质量分数可达 44.4%,而添加 HZSM-5 的质量分数为 34%,说明 NiO/HZSM-5 能较强地促进较大分子裂解为稳定的低分子芳香族化合物,从而降低焦炭产率。

2.5 酚类产物含量分析

芳香族化合物绝大多数来源于木质素热解。木质素主要分 3 种类型:对羟基苯型(H 型)、愈创木基型(G 型)、紫丁香基型(S 型)。根据文献[8],将液相产物中酚类按如下定义分类,以便更好的了解产物来源:苯环上含一个甲氧基的酚称为 G 型酚;苯环上含 2 个甲氧基的酚称为 S 型酚;苯环上不含甲氧基的酚称为 H 型酚。松木热解主要得到 G 型和 H 型酚,如表 4 所示,这与文献[8]中报导的结果是相似的。

表 4 热解液相产物中酚类质量分数 %

酚类型	none	HZSM-5	NiO/HZSM-5	备注(表 2 中成分编号)
H 型酚	2.96	16.52	31.5	14,16,18,19,23,25
G 型酚	15.67	12.48	12.9	17,21,22,24,26,27,28
S 型酚	—	—	—	未检出

由表 4 可知,松木含有极少量的 H 型结构单元,但添加催化剂后产物中出现大量苯酚、邻甲酚、对甲基苯酚、邻苯二酚等 H 型酚,推测 HZSM-5 对 H 型结构单元有较好的催化作用,因为 H 型结构单元热解产物分子较小,比较容易进入 HZSM-5 的孔道,经过裂解、脱甲基、脱甲氧基最终得到苯酚。

催化剂的添加使酚类物质质量分数增加,且又以苯酚与愈创木酚的质量分数最大,加入 NiO/HZSM-5 后,苯酚的质量分数最大,为 13.97%。说明所用催化剂能够促进 G 型苯环侧链甲氧基键的断裂,生成结构更稳定的 H 型酚。添加 NiO/HZSM-5 效果尤为明显,生成大量的苯酚和邻苯二酚等,最高质量分数可达 31.5%,有利于产物的富集。

(下转第 66 页)

1.2 聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物的制备

分别配制一定浓度的苯胺酸性溶液(A液)和一定浓度的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 酸性溶液(B液);将仔细处理过的废弃丁羟黏合剂加入A液,搅拌均匀;然后,将B液缓慢滴加到A液中,在一定温度下进行搅拌,反应一定的时间。过滤,依次用酸溶液、50%的乙醇溶液洗涤,最后用蒸馏水洗涤至中性,在室温下自然阴干48 h,得到聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物。

1.3 性能测试与表征

将所制备的复合材料用特制模具压制成 $\Phi 30$ mm的圆形试片,用DZG-40型数字高阻计测试出所压制试片的体积电阻 $^{[7-8]}$,计算体积电阻率:

$$\rho_v = (R_v \cdot A) / L_s \quad (1)$$

式中, ρ_v 为体积电阻率, $\Omega \cdot \text{m}$; R_v 为测得的试样电阻, Ω ; A 为测量电极的有效面积, m^2 ; L_s 为试样的平均厚度, m 。

用FTIR-8400S型红外光谱仪对废弃丁羟黏合剂和复合物化学结构进行表征。

2 结果与讨论

2.1 苯胺单体质量分数对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导电性能的影响

苯胺单体质量分数对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂

(上接第64页)

3 结论

(1) 松木屑热解失重总体可分为4个阶段。其中第2阶段的温度是220~365℃,这一阶段失重速率最大,大约为63%,此阶段主要反应纤维素和半纤维素的炭化、分解;第3阶段的温度为365~480℃,此阶段主要发生木质素的分解反应。

(2) 对松木屑原料催化热解所得液相产率研究表明,HZSM-5降低了生物油产率,NiO/HZSM-5相对于HZSM-5来说有明显提高。

(3) 对热解液相产物中的有机组分分析可知,添加催化剂后液相产物中的酸类、醛类和酮类都明显降低。说明NiO/HZSM-5具有较好的脱氧效果。

(4) 过渡金属氧化物NiO催化剂能大幅提高芳香族化合物质量分数,最高可达44.4%,同时生成结构更稳定的H型酚,最高质量分数可达31.5%。

生物油初级产品具有热稳定性差、燃烧热低、易聚合等缺点,限制了其作为碳氢燃料的推广应用,而

复合物导电性能的影响如图1所示。

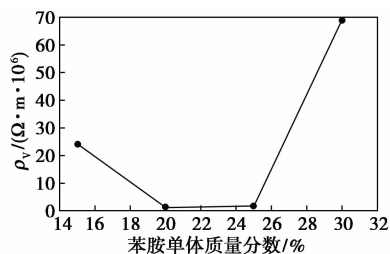


图1 苯胺单体质量分数对聚苯胺/废弃丁羟黏合剂复合物导电性能的影响

从图1可以看出,苯胺单体质量分数过低或过高时,制得的复合物导电性能均较差,当苯胺单体质量分数为20%~25%时,可以获得导电性能较好的复合物。在实验中可以观察到,随着苯胺单体质量分数的增大,在聚合反应的过程中,沉淀在溶液中的聚苯胺也越来越多,溶液呈不透明墨绿色。这说明吸附在废弃丁羟黏合剂上的聚苯胺在达到一定量时达到饱和,不会再随着苯胺质量分数的增加而增大。另外,当苯胺单体质量分数过大时,容易产生一些副反应,不利于形成高导电性的聚苯胺,反而使体积电阻率增大。在其他条件一定时,苯胺单体质量分数较低时,不利于链增长反应,难以生成高相对分子质量的聚苯胺,而聚苯胺的体积电阻率的大小与其分子链的长度有关。

解决这一问题的关键在于催化剂的选择,因此对催化剂需要作更加深入的研究。

参考文献

- [1] 刘荣厚,张春梅.我国生物质热解液化技术的现状[J].可再生能源,2004,3(115):11-14.
- [2] 王君.生物质微波裂解制备液体燃料的基础研究[D].淮南:安徽理工大学,2007.
- [3] 汪娟,陈明强,隋倩倩,等.三种添加剂对松木屑/LDPE微波共热解研究[J].安徽理工大学学报,2013,33(2):39-43.
- [4] Adjaye J D, Bakhshi N N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: Conversion over various catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 1995, 45(3):161-183.
- [5] Olazar M, Aguado R, Bilbao J, et al. Pyrolysis of sawdust in a conical spouted-bed reactor with a HZSM-5 catalyst[J]. AIChE Journal, 2000, 46(5):1025-1033.
- [6] 陆强,李文志,张栋,等.锯末快速热解气的在线催化裂解[J].化工学报,2009,60(2):351-357.
- [7] Luo Z, Wang S, Guo X. Selective pyrolysis of Organosolv lignin over zeolites with product analysis by TG-FTIR[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 95:112-117.
- [8] 吕高金.玉米秆及其主要组分的热解规律与生物油特征组分的定量分析[D].广东:华南理工大学,2012. ■