

秸秆塑料共热解水相产物分析及模物催化加氢研究

刘红波¹, 刘云凤¹, 周政², 吴强强¹, 谭桂明¹, 谢永荣¹, 卢新宁¹, 李剑¹, 华德润¹

(1.赣南师范学院化学化工学院, 江西赣州341000; 2.中原油田天然气分公司, 河南濮阳457000)

摘要:用HPLC分析秸秆与塑料(PP)混合物热解产物水相的组成, 水相有机组分主要由乙酸, 呋喃和乙二醇等组成。根据分析结果, 我们选择乙酸作为加氢脱氧的模型反应化合物。在高温条件下, 加氢脱氧和脱羧反应同时进行。在高压低温条件下, 加氢脱氧反应占优。最后, 研究了加氢脱氧的机理。

生物质是最丰富和最廉价、可持续的碳资源, 生物质可以用作可再生燃油的原料, 还可以用作商品的化学原料[1-2]。由于环境的恶化和石化资源的短缺, 来自可再生生物质的生物能源引起了广泛的关注[3-5]。其中, 热化学转化具有高效性, 从而引起广泛的关注[6]。生物质热解可以直接高效地把生物质转化为燃料, 因此被看作是最有前景和方便的方法[7-9]。而来自生物质热解的生物油不但价格便宜, 而且又可再生[10]。

然而, 生物油是一种低品质燃料, 其主要由许多含氧化合物组成, 这些化合物具有腐蚀性, 稳定性差, 与石化燃油互不溶等缺点[11-12]。这些缺点抑制了生物油在各种发动机和涡轮机上直接作为能源的应用。因此, 生物油在使用之前需要进行改质。加氢脱氧(HDO)是最有前景的方法, 此种方法能够把生物油中的氧以水的形式除掉, 从而达到提高生物油能量密度的目的。到目前为止, 更多的调查研究集中在催化剂[13-14]。镍基催化剂经常用于菜籽油以及丙酸的脱氧处理[15-18]。据报道, 双金属催化剂, 例如钴钼、镍钼、镍钨等, 负载型催化剂的活性高于单金属负载型催化剂的活性[19-20]。此外, 过渡金属和贵金属基催化剂也被应用于许多模型化合物的加氢脱氧反应的研究[21-23]。除催化剂, 反应条件也被研究[24-27]。因为碳具有疏水特性, 最近合成贵金属负载在碳材料的加氢脱氧催化剂, 某种程度上提高了催化剂的活性, 延长了催化剂的寿命[28]。同时, 超临界流体, 例如超临界水等, 也被应用于脂肪酸的加氢脱氧[29-30]。但是, 无论是贵金属基催化还是超临界流体的利用都增加了生物油的成本, 此技术前景黯淡。

目前, 许多研究更多地集中于生物质热解产物的油相, 而关于热解产物水相的报道较少。为了实现水相产物的开发利用和阻止水相产物污染环境, 需要了解水相的组成。然而关于这方面的信息比较少。在这篇报道中, 我们分析了秸秆和塑料混合物热

解产物水相的组成。根据此结果, 选

择乙酸作为加氢脱氧的反应物。Ni-Mo / Al₂O₃催化剂作为加氢脱氧反应的催化剂, 研究乙酸加氢脱氧的路径。

1 实验

秸秆和聚丙烯(PP)在90 °C干燥10h, 然后磨成80目。

硝酸镍的水溶、钼酸铵水溶液以及钼酸铵和硝酸镍混合溶液等体积浸渍于载体三氧化铝载体上, 在50 °C过夜干燥。然后在600 °C焙烧4h, 即得所需催化剂。用ICP-AES(Perkin-Elmer3300DV)测量催化剂中镍钼原子比。4g催化剂装载于不锈钢管式反应器内(1.4cm i.d. and 40cm)。在反应之前, 催化剂在400 °C氢气气氛中处理1h。

原料总量10g, 秸秆2g, 塑料(PP)8g。混合物的共热解在自制的固定床反应(300mm × 20mm)中进行, 氮气作为载气(200ml · min⁻¹)。温度以10 °C · min⁻¹从40 °C升至350 °C, 在350 °C保持1h。然后温度再以10 °C · min⁻¹

从350 °C升至550 °C, 在550 °C保持1h。在热解过程中, 液体产物冷却至室温, 气体放空。液体产物静止, 分层, 上层为油相, 下层为水相。使用高效液相色谱(Shimadzu Corporation, LC-20AD)分析水相产物, 色谱柱为离子交换柱(Aminex HPX-87H Column 300 × 7.8(i.d.)mm), 检测器为紫外可见检测器, 移动相是0.5wt.%硫酸溶液。表1列出了水相的主要有机成分, 乙酸、丙酮、丁二酮、乙醛、呋喃和乙二醇。

表 1 热解产物水相组成

成分	保留时间/min	含量(wt %)
乙醛	1.53	0.64
丙酮	1.61	1.57
丁二酮	1.81	1.40
乙酸	2.96	32.71
乙二醇	3.28	22.64
呋喃	4.26	27.02

2结果和讨论

乙酸被作为反应物，不仅因为水相和油相中含有乙酸，还因为乙酸衍生物(乙醇、乙醛和乙酸乙酯)用标准的分析方法比较容易量化。在230-280 °C和3 Mpa条件下，研究乙酸的加氢脱氧性能。首先以Al₂O₃为载体作为催化剂，研究乙酸的转化情况。结果发现乙酸的转化率很低，甚至都检测不到其它产物，这意味着载体没有加氢活性。然后研究负载活性组分催化剂的加氢脱氧性能，其结果如图1所示。以Ni-Mo / Al₂O₃催化剂，在280 °C反应2h，乙酸的转化率为98%，可以认为乙酸已经完全转化。依据产物的分布，可以推测出乙酸转化途径：(1)加氢(2)酯化。主要的反应途径如图2所示。产物分布如图1所示。乙酸乙酯的选择性随着温度的升高而降低。相反，乙醇和乙醛的选择性随温度升高而增大。在280 °C，气相产物含有少量的甲烷、CO和CO₂。结果意味着，在此反应条件下，发生乙酸脱羧反应。

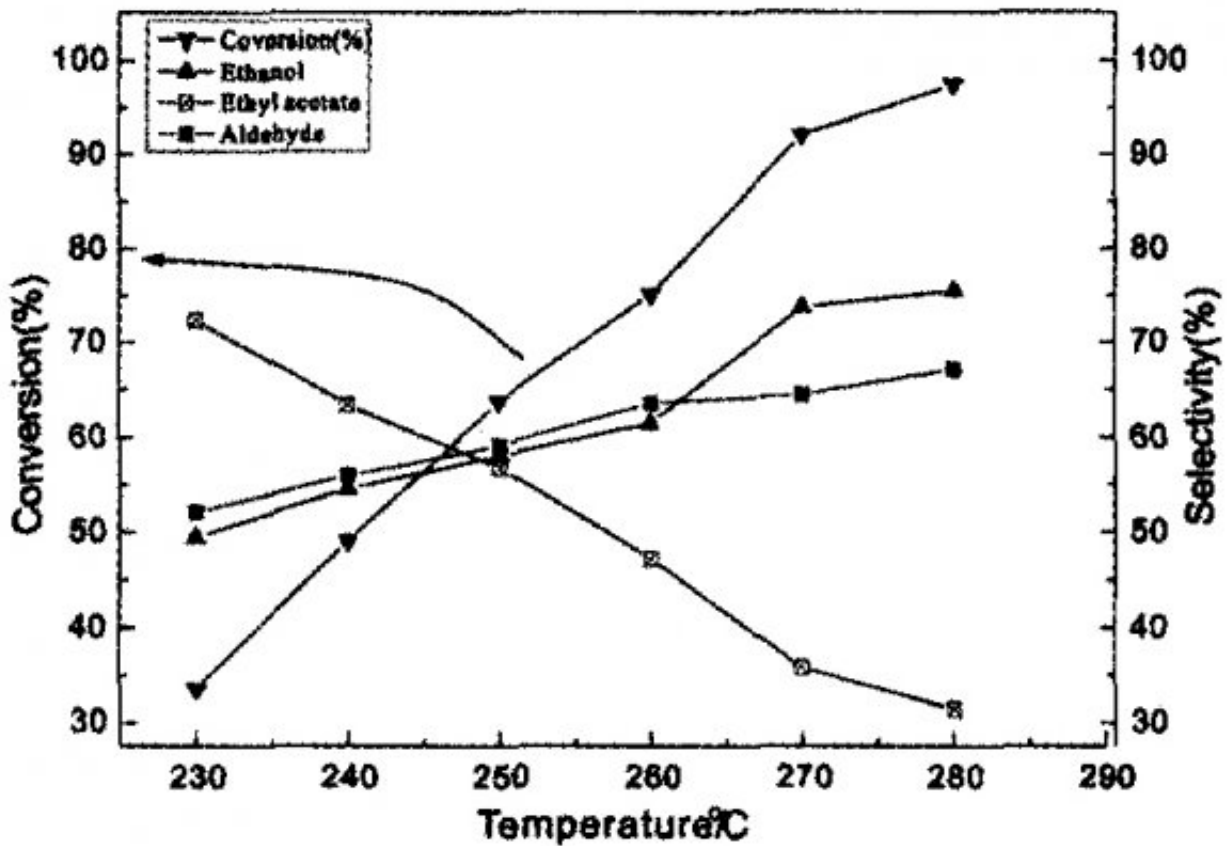


图1 温度对乙酸转化率的影响

反应条件: $P = 3 \text{ MPa}$,

$WHSV = 1.5 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{feedstock} = 400$

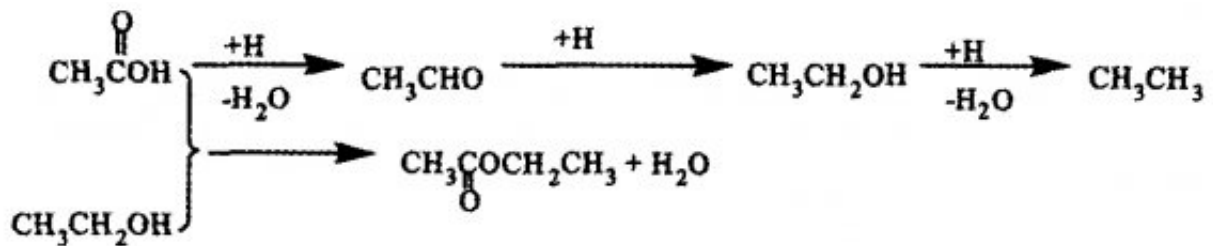


图2 乙酸脱氧途径

在研究氢气分压对乙酸转化率的影响。结果如图3所示，高的转化率可以获得。在280 °C，产物的分布和乙酸的转化受氢气分压影响。乙酸的转化率随着氢气的分压增加而增大，其归因于油中氢气量的增加，从而提高其转化率。此外，由图3发现，压力对产物选择性的影响不如对乙酸转化率的影响大。

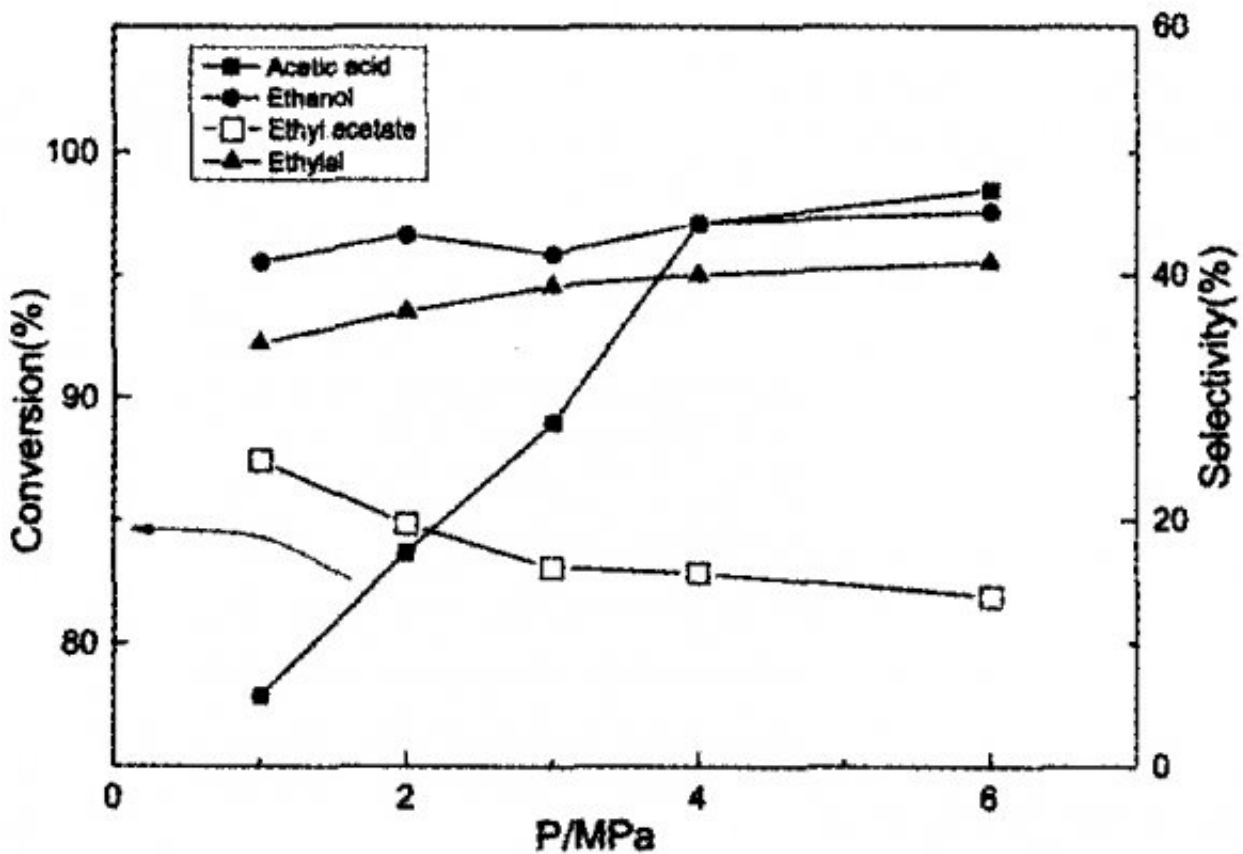


图3 压力对乙酸加氢脱氧的影响

反应条件: $T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$,

$WHSV = 1.5\text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{feedstock} = 400$

生物原油含有多种含氧化合物, 这些化合物具有不同的官能团。因此, 选择含有羧基、羰基和羟基的乙酸、乙醛和乙醇作为反应物, 目的是为了研究官能团对加氢脱氧性能影响。图4展示了不同官能团对加氢脱氧性能的影响。官能团不同, 其加氢脱氧的速率也不同。由图4可知, 含氧化合物加氢脱氧速率按下列顺序增加: 乙酸 < 乙醛 < 乙醇。反应活性的不同是由于官能团活化能的不同, 活化能越高, 其脱氧速率就越低。

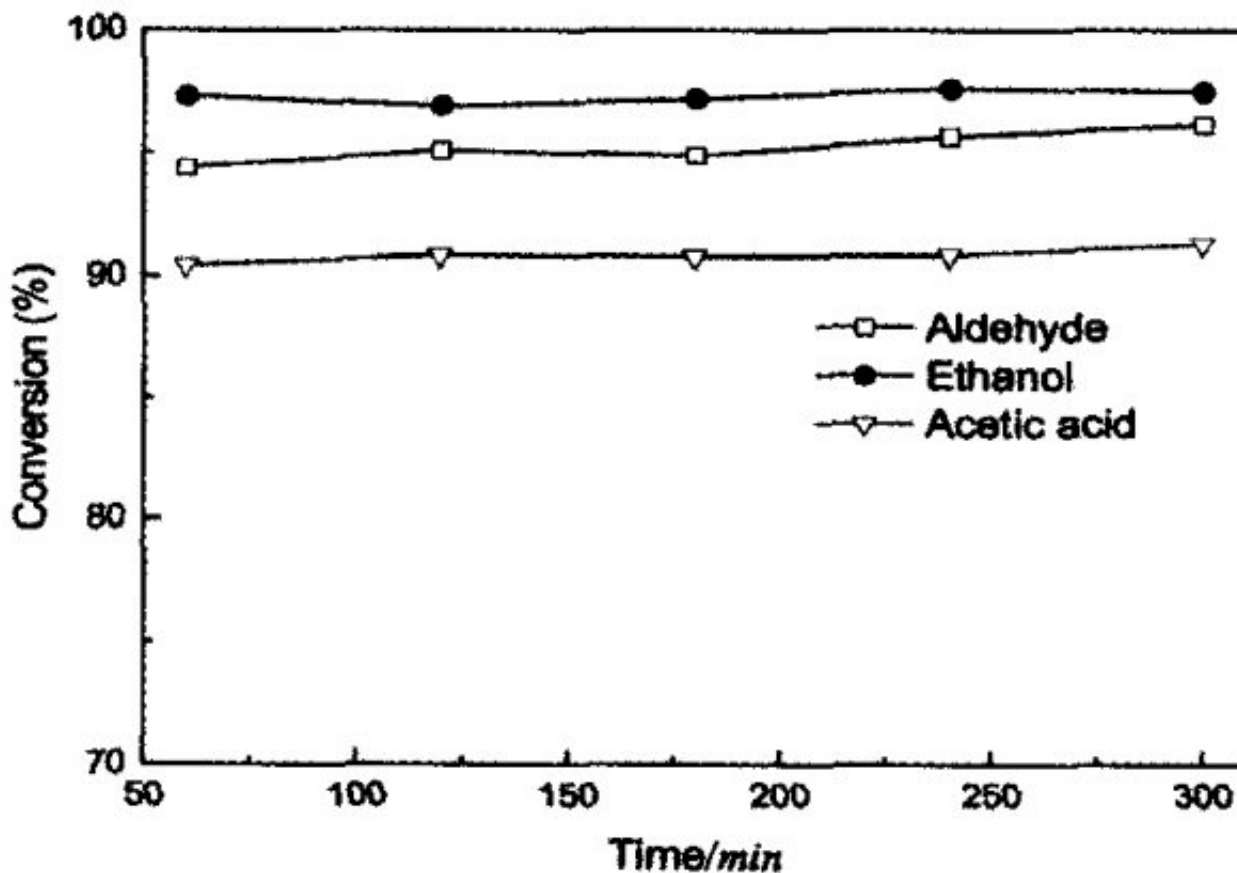


图4 含氧化合物官能团对加氢脱氧影响

反应条件： $T = 280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ， $WHSV = 1.5\text{ h}^{-1}$ ，

$\text{H}_2/\text{feedstock} = 400$ ， $P = 4.0\text{ MPa}$

目前，被公认有加氢脱氧的活性位是过渡金属氧化物边缘的氧空位。这些空位具有路易斯酸的特性，能够吸引未成对电子。因此，催化Ni-Mo/Al₂O₃上氧阴离子缺陷在断开碳-杂原子键起重要作用。在氢气气氛下，氧以水的形式去掉，在催化剂上产生氧空位(见图5)。被还原的催化剂不但具有路易斯酸的特性，同时还具有布伦斯酸的特性[31]。路易斯酸位捕获和活化反应物，布伦斯酸位为反应提供氢。具体的反应机理如下：氢气在活性位上活化[32-33]，氢气分裂形成O-H和Mo-H或者Ni-H集团；而乙酸羟基官能团中的被吸附在裸露的氧空位，吸附在金属上的氢发生转移与被吸附氧化物反应，形成脱氧化合物。

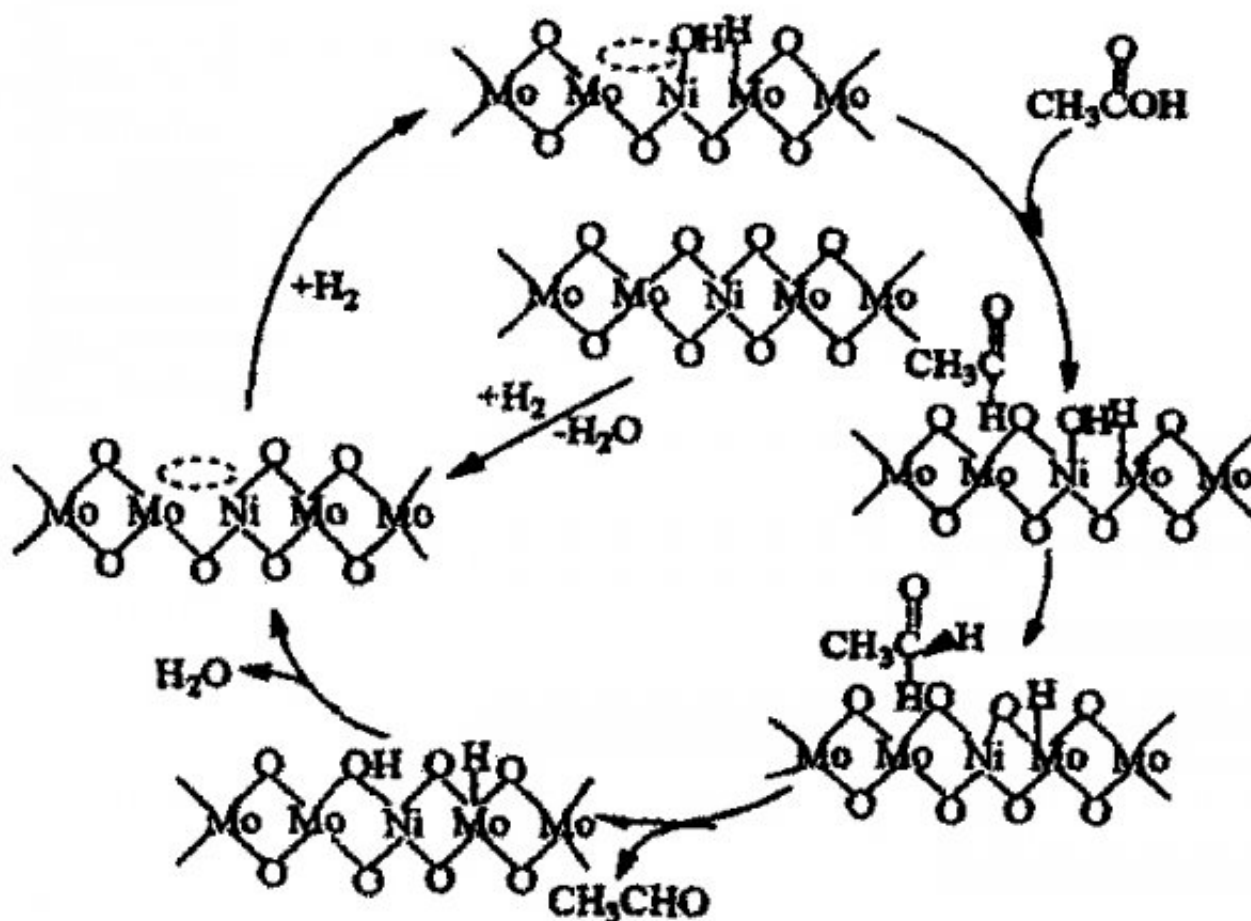


图5 乙酸加氢脱氧机理

3结论

用高效液相色谱分析秸秆和PP混合物热解产物水相组成，产物主要由含氧化合物组成，其能与水混合，用常规的方法很难分离。水相有机物主要有乙酸、呋喃和乙二醇组成。根据此结果，乙酸作为加氢脱氧的模型反应物。用Ni-Mo / Al₂O₃

作为加氢脱氧催化剂，根据乙酸的加氢脱氧产物的分布，推测出其脱氧途径。此外，乙酸的加氢脱氧机理也被研究。实验结果显示，高压和低温条件有利于加氢脱氧反应；含氧化合物的结构对加氢脱氧过程有决定性影响。

参考文献：

- [1] T. P. Vispute, H. Zhang, A. Sanna, et al. Renewable Chemical Commodity Feedstocks from Integrated Catalytic Processing of Pyrolysis Oils[J]. *Science*, 2010, 330:1222 - 1227.
- [2] F. H. Mahfud, I. Melin-Cabrera, R. Manurung, et al. Biomass to Fuels: Upgrading of Flash Pyrolysis Oil by Reactive Distillation Using a High Boiling Alcohol and Acid Catalysts[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2007, 85:466 - 472.
- [3] S. Kumar, R. B. Gupta. Biocrude Production from Switchgrass Using Subcritical Water[J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23:5151 - 5159.
- [4] J. Park, Y. Lee, C. Ryu, et al. Slow pyrolysis of rice straw: Analysis of products properties, carbon and energy yields[J]. *Bioresour Technol*, 2014, 15:63 - 70.
- [5] P. Zhao, Y. Shen, S. Ge, et al. Energy recycling from sewage sludge by producing solid biofuel with hydrothermal carbonization[J]. *Energy Conversion and Management*, 2014, 78:815 - 821.
- [6] Y. Elkasabi, C. A. Mullen, A. L. M. T. Pighinelli, et al. Hydrodeoxygenation of fast-pyrolysis bio-oils from various feedstocks using carbon-supported catalysts[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 123:11 - 18.
- [7] I. V. Babich, M. van der Hulst, L. Lefferts, et al. Catalytic pyrolysis of microalgae to high - quality liquid bio-fuels[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35:3199 - 3207.
- [8] D. A. Bulushev, J. R. H. Ross. Catalysis for conversion of biomass to fuels via pyrolysis and gasification: A review[J]. *Catalysis Today*, 2011, 171:1 - 13.
- [9] R. P. Anex, A. Aden, F. K. Kazi, et al. Techno-economic comparison of biomass-to-transportation fuels via pyrolysis, gasification, and biochemical pathways[J]. *Fuel*, 2010, 89(Supplement 1):29 - 35.
- [10] Y. Wang, G. Mao, G. Luo. Production of Liquid Fuel by Fast Pyrolysis of Lignocellulose and Its Upgrading by Hydrotreating[J]. *Petrochemical Technology*, 2012, 41:377 - 385.
- [11] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106:4044 - 4098.
- [12] A. Demirbas. Progress and recent trends in biodiesel fuels[J]. *Energy Conversion and Management*, 2009, 50:14 - 34.
- [13] E. J. M. Hensen, H. J. A. Brans, G. M. H. J. Lardinois, et al. Periodic Trends in Hydrotreating Catalysis: Thiophene Hydrodesulfurization over Carbon-Supported 4d Transition Metal Sulfides[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 192:98 - 107.
- [14] S. Eijsbouts, V. H. J. De Beer, R. Prins. Periodic trends in the hydrodenitrogenation activity of carbon-supported transition metal sulfide catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1988, 109:217 - 220.
- [15] P. Prieckel, D. Kubička, L. Čapek, et al. The role of Ni species in the deoxygenation of rapeseed oil over NiMo-alumina catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 397:127 - 137.
- [16] P. P. Upare, M. -G. Jeong, Y. K. Hwang, et al. Nickel-promoted copper - silica nanocomposite catalysts for hydrogenation of levulinic acid to lactones using formic acid as a hydrogen feeder[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 491:127 - 135.
- [17] S. de Llobet, J. L. Pinilla, R. Moliner, I. Suelves. Effect of the synthesis conditions of Ni/Al₂O₃ catalysts on the biogas decomposition to produce H₂-rich gas and carbon nanofibers[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 165:457 - 465.
- [18] P. M. Mortensen, D. Gardini, H. W. P. de Carvalho, et al. Stability and resistance of nickel catalysts for hydrodeoxygenation: carbon deposition and effects of sulfur, potassium, and chlorine in the feed[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, (4):3672 - 3686.
- [19] J. Holmgren, C. Gosling, R. Marinangeli, et al. New developments in renewable fuels offer more choices : Vegetable oil-based diesel can offer

- better integration within crude-oil refineries for fuels blending; Refining Developments[J]. Hydrocarbon processing (International ed.), 2007, 86: 67 - 72.
- [20] B. Donnis, R. Egeberg, P. Blom, et al. Hydroprocessing of Bio-Oils and Oxygenates to Hydrocarbons. Understanding the Reaction Routes[J]. Topics in Catalysis, 2009, 52: 229 - 240.
- [21] A. Sanna, T. P. Vispute, G. W. Huber. Hydrodeoxygenation of the aqueous fraction of bio-oil with Ru/C and Pt/C catalysts[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 446 - 456.
- [22] L. Nie, D. E. Resasco. Kinetics and mechanism of *m*-cresol hydrodeoxygenation on a Pt/SiO₂ catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2014, 317: 22 - 29.
- [23] Y. K. Lujó-José, J. R. Monnier, A. Heyden, et al. Hydrodeoxygenation of Propanoic Acid over Silica-Supported Palladium; Effect of Metal Particle Size[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4: 3909 - 3916.
- [24] S. J. Hurff, M. T. Klein. Reaction pathway analysis of thermal and catalytic lignin fragmentation by use of model compounds[J]. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, 1983, 22: 426 - 430.
- [25] D. Z. Zhang, X. J. Li, S. L. Liu, et al. Investigations into the C-4 olefin metathesis over Mo/Al₂O₃; Effects of support nature and pretreatment conditions on the product distribution[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 472: 92 - 100.
- [26] E. Laurent, B. Delmon. Study of the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxylic and guaiacyl groups over sulfided CoMo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts. I: Catalytic reaction schemes[J]. Applied catalysis. A, General, 1994, 109: 77 - 96.
- [27] L. He, C. Wu, H. Cheng, et al. Highly selective and efficient catalytic conversion of ethyl stearate into liquid hydrocarbons over a Ru/TiO₂ catalyst under mild conditions[J]. Catalysis Science Technology, 2012, 2: 1328 - 1331.
- [28] X. Yang, Y. Liang, Y. Cheng, et al. Hydrodeoxygenation of vanillin over carbon nanotube-supported Ru catalysts assembled at the interfaces of emulsion droplets[J]. Catalysis Communications, 2014, 47: 28 - 31.
- [29] J. Han, H. Sun, Y. Ding, et al. Palladium-catalyzed decarboxylation of higher aliphatic esters: Towards a new protocol to the second generation biodiesel production[J]. Green Chemistry, 2010, 12: 463 - 467.
- [30] J. Fu, X. Lu, P. E. Savage. Catalytic hydrothermal deoxygenation of palmitic acid[J]. Energy & Environmental Science, 2010, (3): 311 - 317.
- [31] Z. He, X. Wang. Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading[J]. Catalysis for Sustainable Energy, 2012, (1): 28 - 52.
- [32] J.-F. Paul, E. Payen. Vacancy Formation on MoS₂ Hydrodesulfurization Catalyst; DFT Study of the Mechanism[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107: 4057 - 4064.
- [33] C. Thomas, L. Vivier, J. L. Lemberton, et al. Deuterium Tracer Studies on Hydrotreating Catalysts—Isotopic Exchange between Hydrogen and Hydrogen Sulfide on Sulfided NiMo/Al₂O₃[J]. Journal of Catalysis, 1997, 167: 1 - 11.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/187925.html>