

doi: 10.3969/j.issn.2095-0411.2023.03.005

基于分子筛催化剂的玉米秸秆与 聚丙烯催化共热解

孙堂磊^{1,2}, 雷廷宙^{1,2}, 杨延涛^{1,2}, 刘 鹏^{1,2}, 张 櫓¹

(1. 常州大学 城乡矿山研究院, 江苏 常州 213164; 2. 常州市生物质绿色安全高值利用技术重点实验室, 江苏 常州 213164)

摘要: 采用双金属 (Zn, Al) 改性 MCM-41 催化玉米秸秆与聚丙烯共热解制备芳香烃, 并基于旋转床反应器研究玉米秸秆与聚丙烯催化共热解的产物分布。结果表明: 催化剂的添加对热解产物的分布影响显著, 在质量分数为 1% 的 Zn 和 3% 的 Al 共改性 MCM-41 的催化作用下, 芳香烃 (24.31%) 含量最高, 含氧化合物 (12.37%) 含量最低。旋转床催化共热解实验中, 随着反应温度 (500~800 °C) 的增加, 生物油的产率逐渐下降, 生物油中烯烃和含氧化合物含量的下降使得芳香烃的含量显著增加。随着催化剂添加量 (1:0~1:10) 的增加, 生物油的产率逐渐减少。热解油中芳香烃的含量显著增加, 烯烃和含氧化合物的含量下降。随着转速 (0~20 r/min) 的增加, 生物油的产率呈现先减小后增大的趋势, 生物油中芳香烃、烯烃和含氧化合物含量的最值均在 15 r/min 时获得。

关键词: 玉米秸秆; 聚丙烯; 催化共热解; 产物分布; 旋转床反应器

中图分类号: TK 6

文献标志码: A

文章编号: 2095-0411(2023)03-0030-11

Catalytic co-pyrolysis of corn stalk and polypropylene over molecular sieve

SUN Tanglei^{1,2}, LEI Tingzhou^{1,2}, YANG Yantao^{1,2}, LIU Peng^{1,2}, ZHANG Lu¹

(1. Institute of Urban & Rural Mining, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. National-Local Joint Engineering Research Center of Biomass Refining and High-Quality Utilization, Changzhou 213164, China)

Abstract: This paper investigates separate pyrolysis of corn stalk (CS) and polypropylene (PP) and co-pyrolysis of CS and PP over Zn-Al co-modified MCM-41 to produce aromatics, and the product distribution of catalytic co-pyrolysis of CS and PP was studied based on a rotating bed reactor. The results showed that the product contents and composition were significantly influenced in the presence of

收稿日期: 2022-12-10。

基金项目: 常州市应用基础研究计划资助项目(CJ20220246)。

作者简介: 孙堂磊(1989—), 男, 河南新乡人, 博士, 讲师。通信联系人: 雷廷宙(1963—), E-mail: china_newenergy@163.com

引用本文: 孙堂磊, 雷廷宙, 杨延涛, 等. 基于分子筛催化剂的玉米秸秆与聚丙烯催化共热解[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2023, 35(3): 30-40.

catalysts. Zn and Al showed a certain synergistic effect, under the catalysis of MCM-41 co-modified by Zn with mass fraction of 1% and Al with mass fraction of 3%, and the maximum proportions of aromatics (24.31%) and the minimum production of oxygenated compounds (12.37%) were obtained. In the experiment of catalytic co-pyrolysis of CS and PP in rotating bed, with the increase of pyrolysis temperature (500—800 °C), the yield of bio-oil decreased gradually. The decrease of olefins and oxygenates in bio-oil significantly increased the content of aromatic hydrocarbons. With the increase of catalyst dosage (1:0—1:10), the yield of bio-oil reduced gradually. The contents of aromatic hydrocarbons in bio-oil increased obviously, while the contents of olefins and oxygenates decreased. With the increase of rotating speed (0—20 r/min), the yield of bio-oil first decreased and then increased. The extreme values of aromatics, olefins, and oxygenates in bio-oil were all obtained at 15 r/min.

Key words: corn stalk; polypropylene; catalytic co-pyrolysis; product distribution; rotating bed reactor

生物质能是中国重要的能源战略储备物之一,也是唯一可以直接转化为液体燃料的碳基可再生能源,因而受到了广泛关注^[1-2]。玉米秸秆是中国主要的农作物秸秆,占秸秆总产量的三分之一,年产量达2.5亿t^[3]。大量未有效利用的秸秆造成了资源的巨大浪费和各种环境危害^[4],如何将其有效地转化为高附加值的化学品已成为当前的研究重点。快速热解是一种经济可行的热化学转化方法^[5],生物质热解产生的生物油可以作为燃料或其他有价值的化学品被广泛使用^[6-8]。然而,传统热解方法制得的生物油水分和氧含量高,热值较低,选择性和稳定性较差^[9-10],生物油的品质有待进一步提高。催化快速热解技术能够定向调控生物质热裂解产物的分布,增加目标产物的产量并抑制非目标产物的生成,从而有效减轻后续提质改性工艺的复杂性和难度,是在热裂解源头上提高生物油品质的有效方法^[11-13]。

芳香烃是有机化工的重要基础化学品,其目前的制备方法主要来自石化工业。随着全球化石资源的枯竭,探索绿色清洁的芳烃合成替代方法,对于满足芳烃不断增长的需求具有重要意义。因此,将生物质直接催化裂解成液态芳烃来得到高价值产品是提高生物油能量密度和稳定性的有效手段,同时也是缓解能源短缺和减少温室气体排放的重要途径。然而,由于生物质的有效氢含量普遍较低^[14],约为0~0.3。目前催化热解制备的生物油仍具有能量密度低、稳定性差、目标产物产量低等问题^[15-16],提高热解油中芳香烃的含量对于生产高品质的液体燃料或增值化学品至关重要。研究指出^[17-18],当有效氢含量小于1时,原料不容易通过催化裂解生成高品质的生物油。生物质在快速热解过程中,有效氢含量越高,热解时生成的积碳越少,产物中芳烃的产量越高。而塑料的有效氢含量较高(如聚乙烯为2.0,聚丙烯为2.1),目前塑料废弃物的未有效利用也构成了严重的环境问题,而且造成了化石燃料资源的浪费。因此,将富氢废塑料材料与富氧生物质催化共热解来作为原料是提高有效氢含量、降低积碳产率、减缓催化剂失活速率的潜在途径。

分子筛催化剂可以使生物质的热裂解向生成更多烃类产物的方向调控^[15],HZSM-5因其表面酸性和特殊的孔隙结构对生物油的脱氧具有良好的效果。研究指出,HZSM-5可以促进纤维素热解产物中芳烃类化合物的产生,并且芳香烃的产率随催化剂添加量的增加而增大^[15]。MCM-41由于具有较大的孔隙体积和表面积以及对高附加值烃类的形态选择性而被广泛研究^[4]。CHI等^[18]采用MCM-41作为催化剂在650 °C下开展纤维素与聚丙烯的催化共热解实验,将生物油中芳香烃的含量提高了15.50%。金属离子常被添加到分子筛中来调节催化剂的酸性中心和生物油的产物分布。将Al添加到MCM-41中增加了催化剂酸中心的数量,可以显著地提高纤维素热解过程中烃类的产量^[4]。YAO

等^[19]的研究发现,在分子筛中加入 Zn 有助于形成单环芳烃,这是因为 Zn 能够抑制氢转移反应,有利于烯烃的生成,并为其脱氢环化提供场所。此外,旋转床反应器因其原料适应性广,物料混合和加热均匀,可兼顾 3 种形态产物生产等特点经常被用于热解反应中。目前关于旋转床的热解研究多集中于废弃轮胎、油沙、煤等^[20],可考虑将其进一步应用于生物质的热裂解实验中,以达到定向生产高品质的生物炭、生物油和生物质气的目的。

文章首先采用热裂解气相色谱质谱联用技术 (Pyrolysis-Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Py-GC/MS),通过制备双金属 (Zn, Al) 改性的 MCM-41 催化剂,实现对玉米秸秆与聚丙烯共热解制备芳香烃的定向调控,分析双金属及玉米秸秆和聚丙烯热解过程中的协同作用,并基于旋转床反应器优化玉米秸秆与聚丙烯催化共热解制备芳香烃的工艺条件,为构建高效绿色的富氧生物质与富氢塑料废弃物催化共热解制备富烃生物油系统提供科学依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料

实验所用的玉米秸秆 (Corn Stalk, CS) 取自河南省郑州市郊区,并用秸秆粉碎机粉碎至粒径 $178\ \mu\text{m}$ 以下,然后在 $105\ ^\circ\text{C}$ 下干燥 24 h 备用。聚丙烯 ($[-\text{C}_3\text{H}_6-]_n$, 粒径约 $385\ \mu\text{m}$, Polypropylene, PP) 由上海阳励机电科技有限公司提供。沸石分子筛 HZSM-5 ($n(\text{Si}) : n(\text{Al}) = 46 : 1$, 比表面积为 $350\ \text{m}^2/\text{g}$) 和 MCM-41 ($n(\text{Si}) : n(\text{Al}) = 25 : 1$, 比表面积为 $750\ \text{m}^2/\text{g}$) 购置于南开大学催化剂有限公司。 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (CAS: 10196-18-6, AR, 99%) 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (CAS: 7757-79-1, AR, 99%) 购置于天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

研究表明,当生物质与聚丙烯的质量比为 1 : 1 时,生物油的产量和芳香烃的含量均达到最大值^[4]。将玉米秸秆与聚丙烯按照质量比为 1 : 1 进行混合,将混合物 (CSPP) 研磨—压片—再研磨,按此步骤进行 3 次以确保混合均匀。将 $m(\text{Zn}) : m(\text{Al})$ 分别按照 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3 共同负载在介孔分子筛 MCM-41 上,3Zn1Al 代表质量分数为 3% 的 Zn 和质量分数为 1% 的 Al 负载在 MCM-41 上,表 1 中的其他缩写具有类似的含义。将 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 与去离子水混合,随后加入 MCM-41,在室温下搅拌 12 h 后放入烘箱 ($105\ ^\circ\text{C}$) 中烘干 12 h,最后将烘干后的样品放置于马弗炉 ($550\ ^\circ\text{C}$) 中烘焙 4 h。玉米秸秆、聚丙烯以及混合样品分别与催化剂按照质量比为 1 : 10 混合均匀。

表 1 改性催化剂及样品缩写

Table 1 Modified catalysts and abbreviations

| 样品 | 缩写 |
|------------------|--------|
| 4%Zn+MCM-41 | 4Zn |
| 3%Zn+1%Al+MCM-41 | 3Zn1Al |
| 2%Zn+2%Al+MCM-41 | 2Zn2Al |
| 1%Zn+3%Al+MCM-41 | 1Zn3Al |
| 4%Al+MCM-41 | 4Al |

1.3 热裂解气相色谱质谱联用 (Py-GC/MS) 快速热解

根据前期研究可知^[15],热解温度 $600\ ^\circ\text{C}$,热解时间 5~10 s 有利于提高玉米秸秆热裂解可冷凝挥发分的产量,文章快速热解实验均选取温度 $600\ ^\circ\text{C}$ 和时间 10 s 进行。每组实验中,将大约 0.1 mg 的样品 (CS, PP, CSPP) 或 1.1 mg 的催化样品 (样品与催化剂的质量比为 1 : 10) 置于样品杯中进行热解。Py-GC/MS 的装置图如图 1 所示,热解采用双击式热裂解器 (EGA/PY-3030D, Frontier

Lab), 将样品放置于样品杯中, 并在样品上下两侧放置石英棉以防止固体颗粒溢出。热解后的挥发分采用 GC/MS (QP2010 Ultra, Shimadzu) 进行分析, 进样口温度设为 250 °C。采用 Rtx-5MS 毛细管柱 (Restek; 长度为 30 m; 内径为 0.25 mm; 膜厚为 0.25 μm) 进行色谱分离。载气为氦气 (99.999%), 流速为 1.27 mL/min, 分流比为 100:1。气相初始炉温设为 50 °C, 保温 5 min, 随后以 10 °C/min 的升温速率升至 260 °C, 并保温 10 min。GC/MS 的接口温度和离子源温度分别设为 280 °C 和 230 °C, 质谱 m/z 取值为 35~500。色谱峰通过与 NIST11 谱库、F-Search PY-1110E-181 谱库的光谱和先前的研究数据进行比较确定^[4,15]。Py-GC/MS 热解产物中每种化合物的色谱峰面积与其浓度成正比。因此, 可以通过比较不同反应条件下得到的各化合物的平均峰面积来反映产量的变化, 峰面积百分比可以用来显示其相对含量的变化^[15]。

1.4 生物质旋转热解实验系统及过程

如图 2 所示, 生物质旋转热解实验均在一个自制的设备中进行, 主要由氮气瓶, 高温管式炉 (内径 100 mm, 加热区长度 300 mm) 和冷凝装置组成。高温管式炉 (SG-GL900, 中国科学院上海光学精密机械研究所) 由电阻丝加热, 并配有可编程式的温度控制器, 控温精度为 ± 1 °C, 转速为 0~20 r/min。实验开始前, 将物料放至管式炉中部位, 并保证在整个反应器长度方向上是均匀的。气流速率由转子流量计控制, 密封系统后, 在氮气氛围中进行热解反应, 样品按实验方案以给定的升温速率加热到指定温度。玉米秸秆与聚丙烯的质量比为 1:1, 且二者总质量为 50 g。实验开始前, 将玉米秸秆和聚丙烯及 HZSM-5 混合均匀的样品放置于管式炉加热区, 原料与催化剂的质量比为 1:0, 1:1, 1:3, 1:10, 随后以 0.5 L/min 的流速通入 30 min 氮气排出管内空气。反应炉以 20 °C/min 的升温速率升至目标温度 (500, 600, 700, 800 °C) 并保温 30 min 以使样品反应完全, 管式炉转速调节为 0, 5, 10, 15, 20 r/min。热解析出的挥发分在冷凝器中冷凝后通过 GC/MS 进行分析, 不可凝气体进入贮气袋。实验结束后, 继续通入氮气直至反应器温度降至室温。生物炭的产率由反应前后玉米秸秆和聚丙烯的质量决定, 生物油的产量由冷凝器反应前后的质量计算得到, 生物油成分测定通过微量注射器从冷凝器中均匀取样后经 GC/MS 分析, 气体产率的计算采用差值法。

1.5 催化剂的表征

1.5.1 N₂ 物理吸附脱附

催化剂的比表面积, 孔体积及孔径采用 N₂ 吸附-脱附法来测量 (TriStar II 3020, Micromerit-

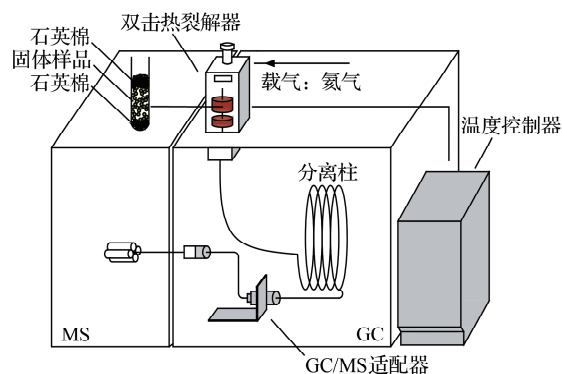
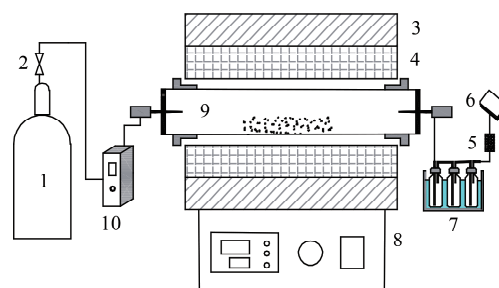


图 1 热裂解气相色谱/质谱联用仪

Fig.1 Instrumental configuration for Py-GC/MS



说明: 1—氮气瓶; 2—减压阀; 3—绝缘层; 4—电阻丝; 5—湿气清除装置; 6—贮气袋; 7—冷凝器; 8—温度控制器; 9—高温管式炉; 10—转子流量计。

图 2 旋转床热解反应装置原理图

Fig.2 Schematic diagram of the rotating bed pyrolysis reactor

ics)。样品测量前先在 300 °C 下真空处理 2 h, 以氮气作为吸附气体, 将样品在液氮池中冷却至 -196 °C。比表面积采用 N₂ 吸附曲线的多点 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方程计算, 孔体积取相对压力为 0.995 时的单点孔体积, 孔径分布通过脱附曲线的 Barrettr-Joynerr-Halenda (BJH) 方法以 N₂ 吸附-脱附等温线的脱附数据来进行计算。

1.5.2 NH₃ 程序升温吸脱附

催化剂的酸性通过 NH₃ 程序升温脱附分析法来测量 (AutoChem II 2920, Micromeritics)。将约 0.2 g 催化剂放入 U 型石英管中, 以高纯氦气为载气在 200 °C 处理 1 h, 并冷却至室温。随后以 10 °C/min 的升温速率升高到 800 °C, 并保温 1 h 后将 NH₃ 以脉冲方式注入样品管内直至吸附饱和。以 10 °C/min 的升温速率将 NH₃ 脱吸附, 通过热导检测器记录脱附出的 NH₃ 信号值。

1.6 共热解产物中化合物理论值的计算方法

为了阐明玉米秸秆和聚丙烯催化共热解的效果, 分别根据各化合物在玉米秸秆和聚丙烯单独热解过程中相对含量的实验值来计算混合样品中各化合物的理论值, 见式 (1)

$$Y_{\text{mix}} = \omega(\text{CS})Y_{\text{CS}} + \omega(\text{PP})Y_{\text{PP}} \quad (1)$$

式中: $\omega(\text{CS})$ 和 $\omega(\text{PP})$ 分别为混合样品中玉米秸秆和聚丙烯的质量分数, %; Y_{CS} 和 Y_{PP} 分别为玉米秸秆和聚丙烯单独热解时各化合物的实验相对含量, %; Y_{mix} 为混合样品热解时各化合物的理论相对含量, %。

2 结果与讨论

2.1 改性催化剂的性能

表 2 列出了各催化剂的比表面积、孔体积、孔径及酸量, 可以看出, 金属改性后的催化剂比表面积和孔体积有所减小, 这是因为金属填充了微孔, 而微孔的平均直径因受晶体间间隙大小的影响, 在 Zn 和 Al 添加之后, 孔径有所增加, 这与之前的研究结论一致^[21]。负载金属的差异会对催化剂产生不同的堵塞, 比如, Al 造成的堵塞比 Zn 要低, 4Al 改性的 MCM-41 催化剂比 4Zn 改性的 MCM-41 比表面积和孔体积均要大。负载金属比例的差异能够影响催化剂表面的微观结构, 而微观结构能为生物质蒸汽提供反应空间和酸位, 比表面积会影响酸性位的数量, 而丰富的孔及适宜的平均孔径有利于提供反应空间和原料选择

性。从表 2 可以看出, 共改性 MCM-41 的比表面积随 Al 负载量的增加而增大, 而 1Zn3Al 的平均孔径最大。此外, 表 2 还显示了改性催化剂 MCM-41 的酸量变化, Zn 对酸量的影响很小, 而 Al 在很大程度上增加了催化剂的酸量。在共改性 MCM-41 中, 酸量随 Al 负载量的增加而增大, 这可能是由于沸石分子筛的酸性位主要来源于骨架中的 Al, 而 Al 作为缺电子中心能够产生 Lewis 酸, 同时 Al 也能取代硅与氧进行配位, 并在晶格氧产生负电中心, 吸附更多的 H⁺, 成为 Brønsted 酸中心^[18]。

表 2 催化剂比表面积、孔体积、孔径和酸量

Table 2 Surface area, pore volume, pore size and acid capacity of the catalysts

| 样品 | 比表面积/ (m ² · g ⁻¹) | 孔体积/ (mL · g ⁻¹) | 孔径/ nm | 酸量/ (μmol · g ⁻¹) |
|--------|--|---------------------------------|-----------|----------------------------------|
| MCM-41 | 750.0 | 0.728 | 3.531 | 781.6 |
| 4Zn | 710.6 | 0.694 | 3.598 | 760.2 |
| 3Zn1Al | 719.4 | 0.699 | 3.583 | 804.3 |
| 2Zn2Al | 728.8 | 0.706 | 3.681 | 867.6 |
| 1Zn3Al | 730.5 | 0.708 | 3.683 | 953.5 |
| 4Al | 737.3 | 0.714 | 3.655 | 1 042.7 |

2.2 Zn-Al 共改性催化剂对热解产物分布的影响

图3为玉米秸秆、聚丙烯、混合样品以及混合样品催化热解生物油的产物分布。可以看出,玉米秸秆热裂解可产生多种化合物,分为醛类、酸类、醇类、酮类、酚类、糖类、烃类、酯类、含氮化合物,而聚丙烯的热解产物几乎都是烃类。从图3可以看出,呋喃只在有催化剂存在的情况下产生,且呋喃主要来自于糖类的脱水,并可进一步转化为有价值的化学品。在所有的催化实验中,呋喃(5.02%)的最高相对含量和酯类(1.00%)的最低含量均在4Al催化时获得,这可能是因为4Al的酸量较大(表2),促进了脱水和脱氧反应的发生。与混合样品相比,所有催化实验组酸类、醇类、酮类、酚类、糖类、酯类的含量均下降,说明沸石催化剂中的Lewis-Brønsted酸中心能够促进脱氧反应。此外,在催化实验中,以MCM-41作催化剂,酸类、酮类、酚类、酯类的含量最高,而大多数的改性MCM-41催化剂,特别是Zn-Al共改性的MCM-

41,能够明显减少含氧化合物的生成,说明这些催化剂具有更强的脱氧能力。以4Zn作催化剂,醛类(14.52%)和糖类(4.46%)的含量最高,且主要表现为糠醛和左旋葡聚糖含量的增加,说明Zn能够促进醛类和糖类的产生,这与之前的研究结果一致^[15]。从图3中还可以看出,在催化实验中,醛类(5.11%)、酸类(1.01%)、酮类(1.02%)、酚类(1.89%)、糖类(0.11%)、呋喃(2.02%)的最低含量均在1Zn3Al作催化剂时获得,这些含氧化合物含量的降低能够降低生物油的腐蚀性和不稳定性。同时,这也说明Zn和Al的添加对热解过程中氧的脱除产生了协同作用。此外,在催化剂作用下,醇类的含量降低为0,而含氮化合物的含量变化不大。

如图3所示,和呋喃类似,芳香烃也只在催化剂添加时产生,尤其是Zn-Al共改性的MCM-41显著地促进了芳香烃的生成。以3Zn1Al, 2Zn2Al, 1Zn3Al作催化剂时,芳香烃的含量分别达13.01%, 18.33%, 24.31%,这说明了在MCM-41中加入Zn和Al是一种较为可行的制备潜在催化剂的方法,而1Zn3Al的比例最接近Zn和Al的最佳配比。此外,以4Zn作催化剂,芳香烃的含量比MCM-41催化时低,这是因为在MCM-41中负载的Zn降低了催化剂的比表面积、孔体积和酸量。而以4Al作催化时也比MCM-41催化时芳香烃含量低。以上结果表明,芳香烃含量的增加是由于在催化剂中同时负载了Zn和Al,而不是Zn或Al的单独添加。

2.3 玉米秸秆和聚丙烯催化共热解产物分布分析

由上述实验结果可知,玉米秸秆和聚丙烯催化共热解能够获得比非催化实验组更多的芳香烃产量,尤其是以1Zn3Al作催化剂时(图3)最高。为了探明玉米秸秆和聚丙烯催化共热解的化学机理,将混合样品热解产物中化合物的理论相对含量(Y_{mix})与相应的实验含量(Y)进行比较,理论值和实验值之间的差异表明玉米秸秆和聚丙烯热解过程中的相互作用。玉米秸秆、聚丙烯以及混合样品在1Zn3Al催化热解时生物油的产物分布如图4和图5所示。催化剂添加后玉米秸秆的热解产物主要为

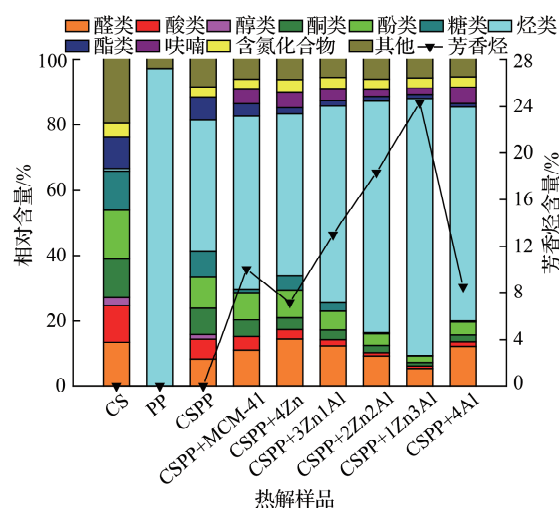


图3 玉米秸秆、聚丙烯、混合样品以及混合样品催化热解生物油的产物分布

Fig.3 Product distributions of bio-oils obtained from CS, PP, CSPP and catalytic co-pyrolysis of CS and PP

含氧化合物(醛、酸、酮、酚、糖、酯、呋喃), 烃类化合物(烯烃和芳香烃)和含氮化合物。而在催化剂作用下, 聚丙烯的热解产物仍以烯烃为主(图4)。从图3和图4中可以看出, 以1Zn3Al作催化剂, 玉米秸秆热解时烃类的相对含量从未加催化剂的0.79%显著增加到15.03%, 而含氧化合物的含量从75.29%下降到69.58%。如图3和图5所示, 在1Zn3Al的催化作用下, 玉米秸秆热解产物中大多数的含氧化合物(酸、醇、酚、糖、酯)占比下降, 而醛类和呋喃的含量显著增加。醛类含量的变化主要表现为糠醛含量的增加, 而呋喃主要是简单的呋喃产物含量的增加, 比如呋喃和2-甲基呋喃, 而酮类的含量变化不大。以上结果表明, 1Zn3Al能够促进一系列的脱氧反应, 且热解产物的分子结构在催化裂解的作用下趋于简单。醇类的脱水和羧酸的脱羧是典型的脱氧反应, 分别以 H_2O 和 CO_2 的形式去除氧^[21]。烃类含量的增加可以解释为1Zn3Al的脱氧作用将氧化物转化为烯烃, 烯烃通过芳构化能够进一步转化为芳香烃, 而这个过程相对复杂, 可以用烃池机理来解释^[4,18]。玉米秸秆热解产生的含氧化合物会进入催化剂的孔道中并经过一系列的脱水、脱羧、脱羰基和低聚反应形成碳阳离子烃池。在烃池中, 烯烃和芳香烃在沸石分子筛和某些中间有机活性中心的协同催化作用下生成。此外, 芳香烃还可以从酚类的裂解、脱氧、低聚和芳构化中得到。

在玉米秸秆热解中添加催化剂降低了生物油的氧含量而得到了更多的烃类, 其中包括使用价值较高的烯烃和芳香烃。但是含氧化合物依然是主要成分, 一些化学性质不稳定(酮、酸)或会降低生物油pH(酸)的氧化物仍存在。为了解决这一问题, 有必要研究在生物质催化裂解过程中加入聚丙烯的效果。以1Zn3Al作催化剂, 并在玉米秸秆中混入同等质量的聚丙烯, 几乎所有含氧化合物的含量都显著降低(图5), 醛类从20.36%减少到5.11%, 酸类从7.12%减少到1.01%, 酮类由12.02%减少到1.02%, 酚类从9.33%减少到1.89%, 呋喃由13.79%减少到2.02%。而且, 与所有含氧化合物的理论含量相比, 其实验值均有所降低(图5)。加入聚丙烯后, 烃类的理论相对含量为55.82%, 而烃类的实验值达到79.01%。与理论含量相比, 烯烃的实验值有所增加(从50.20%增加到54.70%), 而芳香烃的实验值显著增加(从5.62%增加到24.31%)(图4), 这表明玉米秸秆和聚丙烯对热解过程中烃类的生成有较强的协同作用。

2.4 玉米秸秆与聚丙烯旋转床催化共热解实验条件

2.4.1 反应温度

从前期研究可知^[4], 玉米秸秆与聚丙烯协同作用的关键在于混合样品热解产生的挥发性物质能够

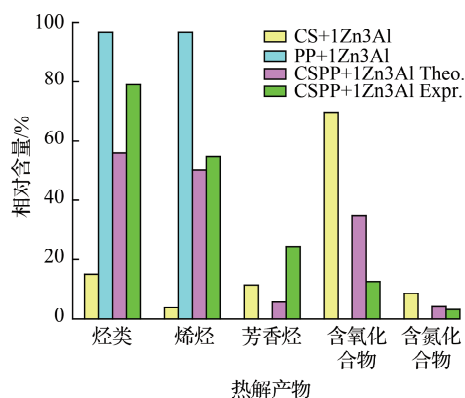


图4 1Zn3Al催化作用下玉米秸秆、聚丙烯和混合样品热解生物油的产物分布

Fig.4 Product distributions of bio-oils obtained from CS, PP and CSPP pyrolysis over 1Zn3Al

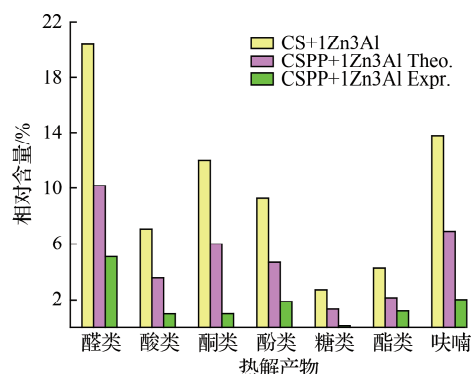


图5 1Zn3Al催化作用下玉米秸秆和混合样品热解生物油中含氧化合物的分布

Fig.5 Oxygenate product distributions in bio-oil from CS and CSPP pyrolysis over 1Zn3Al

相互接触,且玉米秸秆与聚丙烯的主要失重区间分别为 200~400 °C 和 425~515 °C。生物质热解会受多种因素的影响,而温度是影响生物质热裂解过程及最终产物组成的关键因素,其他因素的影响也可以归结为对生物质颗粒以多快的升温速率达到反应温度,或生物质颗粒析出的挥发分在反应温度区停留时间的控制上。因此,首先选取 500~800 °C 来研究反应温度对混合样品旋转热解产物的产率和生物油产物分布的影响。设定样品与催化剂的质量比为 1:3,热解炉的转速为 10 r/min。不同温度条件下玉米秸秆与聚丙烯旋转热解的产物产率及生物油的产物分布如图 6 (a) 和图 6 (b) 所示。从图 6 (a) 中可以看出,随着热解温度从 500 °C 增加到 800 °C,生物油(从 61.21% 降低到 40.12%)和生物炭(从 33.32% 降低到 27.62%)的产率逐渐下降,而生物质气(从 5.47% 升高到 32.26%)的产率直线上升。这主要是由于热解温度较高时,未冷凝的生物油会继续发生二次裂解反应,生成不可冷凝气体、焦炭以及二次生物油,从而使得生物油产率降低,同时残炭也会发生二次分解^[20]。

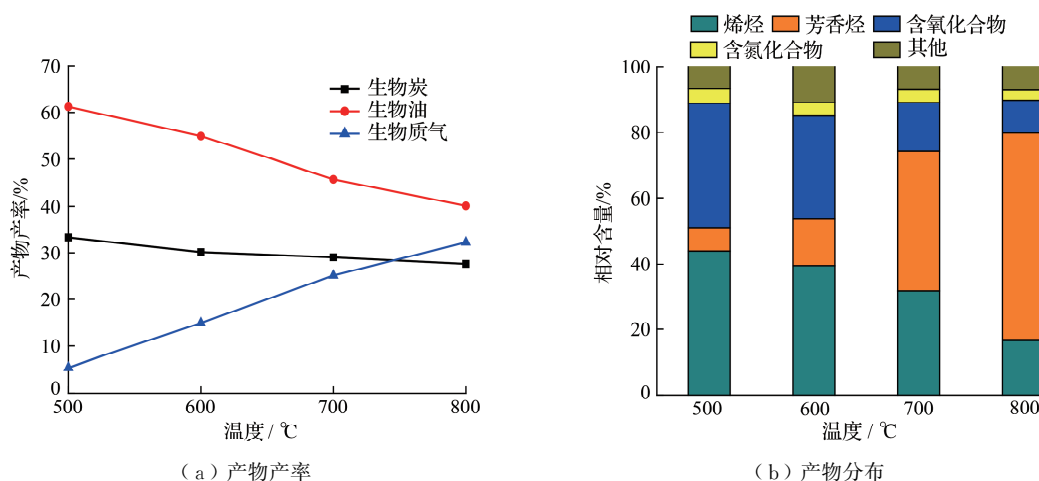


图 6 不同温度下玉米秸秆与聚丙烯的旋转热解产物

Fig.6 Products from rotational pyrolysis of CS with PP under different temperatures

从图 6 (b) 中可以看出,在催化剂的催化作用下,玉米秸秆与聚丙烯旋转热解所产生生物油的主要成分为烯烃、芳香烃、含氧化合物(醛、酸、酮、酚、糖、酯、呋喃)、含氮化合物和其他。在 500 °C 时,烯烃(43.74%)和含氧化合物(38.08%)为生物油中主要的热解产物,它们分别来自聚丙烯和玉米秸秆的单独热解,说明此时玉米秸秆和聚丙烯主要的热解温度范围没有同步,热解挥发分也未完全接触。随着热解温度升高到 600 °C,芳香烃的含量有所增加,而烯烃和含氧化合物的含量开始下降,但仍是最主要的热解产物。而随着热解温度的继续升高,芳香烃的含量显著增加并成为最主要的热解产物,分别达 42.54% (700 °C) 和 63.18% (800 °C),同时烯烃和含氧化合物的含量明显下降,在 800 °C 时二者占比分别为 16.62% 和 10.08%。这可能是由于在高温下,挥发分会迅速释放出来,比在低温下更容易充分接触,芳香烃的形成可能与烯烃或炔烃的聚合有关,或者与含 C=O 化合物的缩合有关。而芳香烃的大量产生可以解释为含氧化合物在 HZSM-5 的酸中心上发生一系列的脱水、脱羰基和脱羧反应生成轻质烯烃。聚丙烯经过碳键断裂和 β 断裂也可生成大量烯烃。含氧化合物和烯烃扩散到沸石催化剂的孔道中通过一系列的脱水、脱羧、脱羰基和低聚反应形成碳阳离子烃池。烃池在分子筛和某些有机活性中心的协同催化作用下可以转化为烯烃和芳香烃。生物油中大分子含氧化合物在高温催化下生成的具有呋喃环结构的化合物可以与烯烃通过 Diels-Alder 反应生成单环芳香烃,单环芳香烃进一步低聚或与呋喃环反应形成多环芳香烃。此外,芳香烃还可以从酚类的裂解、脱氧、低聚和芳构化中得到。

2.4.2 催化剂添加量

从前期研究可知^[15], 催化剂的添加量对热解产物的种类和含量影响显著。因此, 选取原料和催化剂质量比分别为 1:0, 1:1, 1:3, 1:10 来研究催化剂添加量对混合样品旋转热解的影响。设定热解温度为 600 ℃, 热解炉的转速为 10 r/min。不同原料和催化剂质量比下玉米秸秆与聚丙烯旋转热解的产物产率及生物油的产物分布如图 7 (a) 和图 7 (b) 所示。从图 7 (a) 中可以看出, 催化剂的添加显著影响了旋转热解的产物产率。随着催化剂添加量的增加, 生物质气 (从 6.06% 升高到 24.28%) 的产率不断增大, 这说明催化剂添加量的增加使得催化裂解的速率提高, 从而有助于气态化合物的形成^[15]。而生物炭的产率变化较小, 并呈现先减小后少量增加的趋势, 当原料和催化剂的质量比为 1:3 时, 生物炭的产率最低 (30.16%)。此外, 生物油 (从 60.25% 降低为 45.22%) 的产率随着催化剂添加量的增加而逐渐减少, 产生这种现象的原因是玉米秸秆和聚丙烯共热解产生的挥发分通过沸石分子筛时发生了二次裂解^[4]。

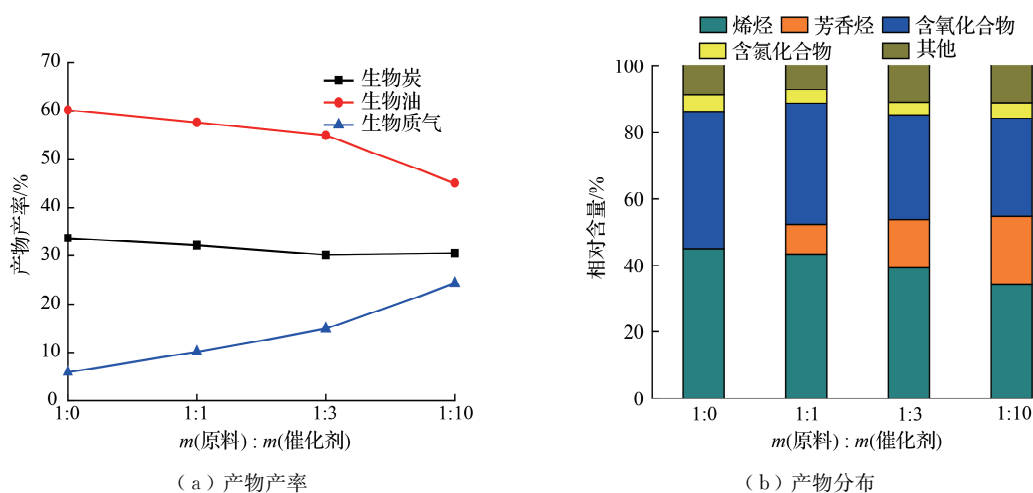


图 7 不同原料和催化剂质量比下玉米秸秆与聚丙烯的旋转热解产物

Fig.7 Products from rotational pyrolysis of CS with PP under different mass ratios of feedstock and catalyst

从图 7 (b) 中可以看出, 未添加催化剂的实验组中没有芳香烃的产生, 且含氧化合物 (41.12%) 含量较高。随着催化剂添加量的增加, 芳香烃的含量增加明显, 从 0 (1:0) 分别增加到 8.83% (1:1), 14.36% (1:3) 和 20.61% (1:10)。同时, 烯烃和含氧化合物的含量呈现下降的趋势, 随着原料和催化剂的质量比从 1:0 到 1:10, 二者的含量分别从 45.02% 降为 34.11%, 从 41.12% 降为 29.29%。这是由于随着催化剂添加量的增加, 使得催化裂解的速率增大, 玉米秸秆和聚丙烯及其产生的挥发分与催化剂表面更为充分的接触, 促进了大分子化合物的二次裂解, 同时催化剂的加入降低了聚丙烯的活化能, 使得玉米秸秆和聚丙烯的热解区间发生重合, 含氧化合物和烯烃经过一系列复杂的反应形成芳香烃^[18]。

2.4.3 转 速

如图 8 (a) 和图 8 (b) 所示为混合样品在不同转速下热解产物的产率和生物油的产物分布。设定热解温度为 600 ℃, 原料和催化剂的质量比为 1:3。从图 8 (a) 中可以看出, 转速从 0 r/min 增加到 20 r/min, 生物炭和生物油的产率呈现先减小后增大的趋势, 并在 15 r/min 时最低, 分别为 28.76% 和 47.48%。而生物质气的产率随着转速的增加先逐渐增大, 在 15 r/min 时达到最高 (23.76%), 之后随着转速的增加产率减小。这可能是因为随着转速的增加, 反应器内物料与壁面间的相对流动加强, 促进了传热, 同时也促进了物料自身的流动, 使来自物料中的水蒸气和挥发分更容易扩散, 并有利于新物料接触反应器内壁使热解反应充分进行。但当转速过高时, 物料会立即从壁面

脱落至气相空间,与壁面的接触减弱;同时,因离心力贴紧壁面,但是与壁面间的相对滑动减弱,这些均不利于反应器内部物料获得热量^[20]。

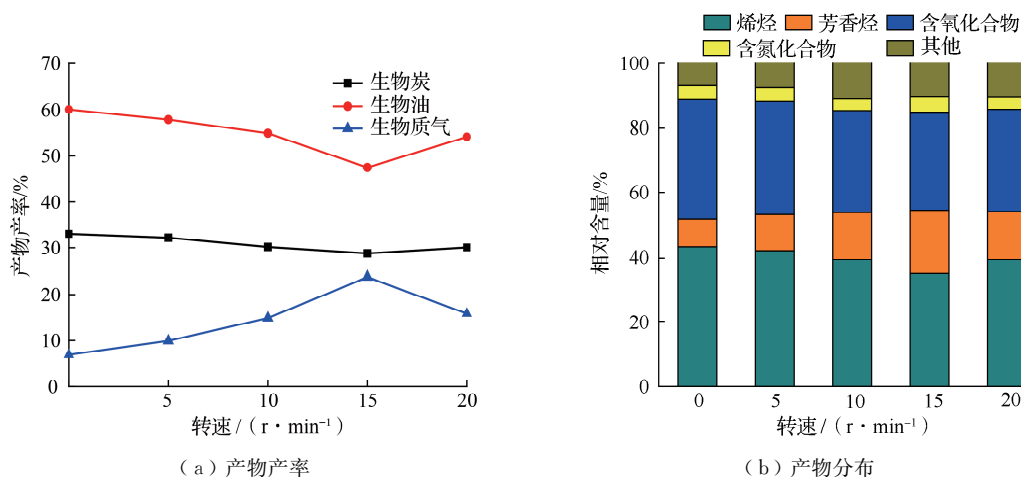


图8 不同转速下玉米秸秆与聚丙烯的热解产物

Fig.8 Products from pyrolysis of CS with PP under different rotation speed

从图8(b)中可以看出,随着热解炉转速的增加,烯烃和含氧化合物的相对含量均呈现先逐渐降低后增加的趋势,而芳香烃的含量则随着转速的增加先单调增大后减小。烯烃(35.26%)和含氧化合物(30.33%)的最低含量以及芳香烃(19.12%)的最高含量均在15 r/min时获得。产生这种现象的原因可能是当反应器旋转时,反应器与物料以及物料自身的相对流动加强,传热加快,促进了玉米秸秆与聚丙烯热解挥发分的接触,从而为烯烃和含氧化合物更多转化为芳香烃提供了可能。而当转速过快时,物料与反应器壁面的接触和滑动减弱,不利于获得热量,也不利于热解挥发分的充分接触,从而降低了芳香烃的含量。

3 结 论

1) 通过制备双金属(Zn, Al)改性MCM-41催化剂,实现对玉米秸秆与聚丙烯共热解制备芳香烃的定向调控,催化剂的添加对热解产物的组成和含量影响显著,Zn和Al在沸石分子筛中具有协同作用,在质量分数为1%的Zn和3%的Al共改性MCM-41的催化作用下,芳香烃(24.31%)含量最高,含氧化合物(12.37%)含量最低。

2) 基于旋转床反应器开展玉米秸秆与聚丙烯催化共热解实验研究,随着反应温度(500~800℃)的增加,生物炭及生物油的产率逐渐下降,而生物质气的产率直线上升。生物油中烯烃和含氧化合物含量的下降使得芳香烃的含量显著增加。随着催化剂添加量(1:0~1:10)的增加,生物质气的产率增大,而生物炭的产率先减小后少量增加,生物油的产率逐渐减少。热解油中芳香烃的含量显著增加,烯烃和含氧化合物的含量呈现下降的趋势。随着转速(0~20 r/min)的增加,生物炭和生物油的产率呈现先减小后增大的趋势,而生物质气的变化趋势与之相反,且三者产率的最值均在15 r/min时取得。生物油中芳香烃、烯烃及含氧化合物含量的最值也在15 r/min时获得。

参考文献:

- [1] 刘鹏,刘莉,周政忠,等. 垃圾渗滤液污泥的有机结构对热解行为的影响[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2021, 33(5): 69-76.

- [2] 王体朋, 张润禾, 彭立, 等. 生物质选择性催化热解制备芳香烃的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2018, 52(4): 53-59.
- [3] WANG Z W, LEI T Z, YANG M, et al. Life cycle environmental impacts of cornstalk briquette fuel in China[J]. Applied Energy, 2017, 192: 83-94.
- [4] SUN T L, LEI T Z, LI Z F, et al. Catalytic co-pyrolysis of corn stalk and polypropylene over Zn-Al modified MCM-41 catalysts for aromatic hydrocarbon-rich oil production[J]. Industrial Crops and Products, 2021, 171: 113843.
- [5] 郑志锋, 郑云武, 黄元波, 等. 木质生物质催化热解制备富烃生物油研究进展[J]. 林业工程学报, 2019, 4(2): 1-12.
- [6] OJHA D K, VIJU D, VINU R. Fast pyrolysis kinetics of lignocellulosic biomass of varying compositions[J]. Energy Conversion and Management, 2021, 10: 100071.
- [7] 张大山, 戴如娟, 毛林强, 等. 石化剩余污泥理化性能与热动力学特性研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(1): 33-41.
- [8] LU Q, YE X N, ZHANG Z X, et al. Catalytic fast pyrolysis of sugarcane bagasse using activated carbon catalyst in a hydrogen atmosphere to selectively produce 4-ethyl phenol[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 136: 125-131.
- [9] 张会岩, 杨海平, 陆强, 等. 生物质定向热解制取高品质液体燃料、化学品和碳材料研究进展[J]. 工程热物理学报, 2021, 42(12): 3031-3044.
- [10] HUANG M, MA Z Q, ZHOU B L, et al. Enhancement of the production of bio-aromatics from renewable lignin by combined approach of torrefaction deoxygenation pretreatment and shape selective catalytic fast pyrolysis using metal modified zeolites[J]. Bioresource Technology, 2020, 301: 122754.
- [11] SUN H R, LUO Z Y, WANG W B, et al. Porosity roles of micro-mesostructured ZSM-5 in catalytic fast pyrolysis of cellulosytic enzyme lignin for aromatics[J]. Energy Conversion and Management, 2021, 247: 114753.
- [12] ZHANG J, GU J, YUAN H R, et al. Catalytic fast pyrolysis of waste mixed cloth for the production of value-added chemicals[J]. Waste Management, 2021, 127: 141-146.
- [13] CHEN X, CHEN Y Q, YANG H P, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass: selective deoxygenation to balance the quality and yield of bio-oil[J]. Bioresource Technology, 2019, 273: 153-158.
- [14] WANG J, JIANG J C, ZHONG Z P, et al. Catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste plastics for enhanced aromatic hydrocarbons production using synthesized $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and HZSM-5[J]. Energy Conversion and Management, 2019, 196: 759-767.
- [15] SUN T L, LI Z F, ZHANG Z P, et al. Fast corn stalk pyrolysis and the influence of catalysts on product distribution[J]. Bioresource Technology, 2020, 301: 122739.
- [16] WANG G Y, DAI G X, DING S Q, et al. A new insight into pyrolysis mechanism of three typical actual biomass: the influence of structural differences on pyrolysis process[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 156: 105184.
- [17] WANI LIKUN P K, ZHANG H Y. Insights into pyrolysis of torrefied-biomass, plastics/tire and blends: thermochemical behaviors, kinetics and evolved gas analyses[J]. Biomass and Bioenergy, 2020, 143: 105852.
- [18] CHI Y C, XUE J J, ZHUO J K, et al. Catalytic co-pyrolysis of cellulose and polypropylene over all-silica mesoporous catalyst MCM-41 and Al-MCM-41[J]. Science of the Total Environment, 2018, 633: 1105-1113.
- [19] YAO N Y, CAO J P, ZHAO J P, et al. Efficient and selective catalytic pyrolysis of cellulose to monocyclic aromatic hydrocarbons over Zn-containing HZSM-5[J]. Fuel, 2022, 310: 122437.
- [20] SUN T L, LEI T Z, LI Z F, et al. Optimization of the pyrolysis carbonization of various corn stalk parts in a rotating bed reactor based on energy yield[J]. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2018, 12(4): 378-386.
- [21] XU J C, LIAO Y F, LIN Y, et al. Study on catalytic pyrolysis of eucalyptus to produce aromatic hydrocarbons by Zn-Fe-Co modified HZSM-5 catalysts[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 139: 96-103.