

反应温度对 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化碱木质素生物油加氢脱氧影响研究

曹 鹤, 杨天华*, 李秉硕, 张海军, 佟 瑶

(沈阳航空航天大学 能源与环境学院 辽宁省清洁能源重点实验室, 辽宁 沈阳 110136)

摘要: 碱木质素作为重要的工业木质素来源,通过水热液化技术可以保留其中芳环结构,用于制备生物燃料中芳烃组分。在反应过程中,温度对生物油产率和组分影响较大。本文重点研究了在 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化碱木质素水热液化制备生物油过程中,反应温度对油产率和芳烃产率影响。研究表明,随着温度升高,生物油产率先增加后减少,在 280 °C 时获得最高生物油产率。生物油的 O/C 比随温度升高持续下降,最低可达 0.22,同时 H/C 比则持续增加,最高可达 1.14。此外,高位热值也持续增加,最大值可达 30.41 MJ/kg,温度的升高促进了生物油燃料特性的提升。然而,温度的升高对生物油中芳烃的富集不利,温度越高,生物油中芳烃的相对含量越低,而酚类化合物的含量越高。在 260 °C 和添加质量分数 15% 的 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂条件下,芳烃的相对含量达到最大值 34.1%,此时芳烃产物中对甲苯的选择性高达 97.7%,芳烃产物富集效果最好。

关键词: 碱木质素; 水热液化; 生物油; 芳香烃; 加氢脱氧; 反应温度

中图分类号: X505

文献标识码: A

Effect of reaction temperature on $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalytic hydrodeoxygenation of alkali lignin bio-oils

CAO He, YANG Tianhua*, LI Bingshuo, ZHANG Haijun, TONG Yao

(Key Laboratory of Clean Energy of Liaoning, College of Energy and Environment, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: Alkali lignin, an important source of industrial lignin, can be used for the preparation of aromatic components in biofuels by retaining the aromatic ring structure in it through hydrothermal liquefaction technology. The temperature during the reaction process has a great influence on the bio-oil yield and components, focusing on the influence of reaction temperature on the oil yield and aromatics yield during the preparation of bio-oil by hydrothermal liquefaction of alkali lignin catalyzed by $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. The results of the study showed that the oil yield increased and then decreased with increasing temperature, and the highest oil yield was obtained at 280 °C. The O/C ratio of the bio-oil decreased continuously with the increase of temperature to a minimum of 0.22, while the H/C ratio increased continuously to a maximum of 1.14, and the high calorific value increased continuously to a maximum of 30.41 MJ/kg, which promoted the improvement of the fuel properties of the bio-oil with the increase of temperature. However, the temperature increase was not favorable to the enrichment of bio-oil components to aromatics, the higher the temperature, the lower the relative content of aromatic components in bio-oil and the higher the content of phenolic compounds. The relative content of aromatics reached the maximum value of 34.1% at 260 °C with the addition of 15% $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, at which time the selectivity to toluene in the aromatics product was as high as 97.7%, and the enrichment of aromatics product was

收稿日期: 2023-12-26

DOI: 10.20078/j.eep.20240208

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52176195); 辽宁省“兴辽英才计划”资助项目(XLYC200512)

作者简介: 曹 鹤(1998—), 女, 安徽天长人, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质水热液化。E-mail: ch949139678@163.com

通讯作者: 杨天华(1974—), 女, 吉林吉林人, 教授, 主要研究方向为生物质能利用。E-mail: thyang@sau.edu.cn

the best.

Keywords: Alkali lignin; Hydrothermal liquefaction; Bio-oil; Aromatic hydrocarbons; Hydrodeoxygenation; Reaction temperature

0 引言

木质纤维素是陆生植物的主要成分之一(陆生植物年产量接近 2 000 亿 t),是地球上最大的可再生资源^[1]。每年全球产生的可再生木质素资源可达到约 500 亿 t,木质素结构中含有自然界唯一可再生的芳环结构,是生产芳香产物的重要来源^[2]。木质素来源较为广泛,可通过物理、化学、生物法处理得到不同结构木质素,工业木质素主要来自造纸纸浆或纤维素乙醇工厂生产废弃物或副产品,其通常被作为低值燃料直接用于燃烧^[3]。然而木质素中的芳香环结构是液体燃料中芳香烃和环烷烃的潜在来源,直接焚烧处理严重影响其高值化利用。

水热液化是生物质原料在溶剂中,通过低反应温度和高压定向转化为高能量密度液体燃料的技术,该技术在废弃物资源高值化利用中具有重大研究意义^[4-6]。水热液化技术充分利用了溶剂的高传热和低传质阻力特性^[7],并且减少了生物质原料干燥预处理的步骤。使用该技术不仅能实现能源的高值化利用,相比于热解等技术还具有转化效率高、溶剂可回收等优势^[8]。

以木质素为原料水热液化制备得到的生物油是由含氧化合物组成的混合物^[9],通常含有各种酚类单体、二聚体、酮类以及其他低聚物等,热值低、稳定性差。目前加氢脱氧技术可降低生物油氧含量,是制备高值液体燃料组分芳香烃和环烷烃的必要步骤。钼基催化剂作为一种过渡金属基催化剂被认为是最有前途的贵金属替代品,早期硫化态和氧化态的钼基催化剂用以催化木质素及其模化物发生加氢脱氧反应,近些年氮掺杂和碳掺杂的钼基催化剂也表现出较好的加氢脱氧催化性能^[10],其中 MoO_3 价格低廉且制备过程简单,在对木质素和木质素衍生物加氢脱氧过程中表现出高芳烃收率,同时不产生芳环饱和产物^[11-13]。将 MoO_3 负载到不同载体上形成的负载型催化剂用于催化木质素醇解过程加氢脱氧,解聚产物多为烷基酚或芳香烃,同样展现出了较好的加氢脱氧性能^[14]。

催化剂的结构、温度、时间对催化加氢脱氧性

能的影响较大。本课题组前期研究发现,水热液化条件下,溶剂供氢脱氧能力显著提高,既可加速木质素裂解,又可抑制中间产物的聚合^[15]。陈荣杰等^[16]通过响应面法研究了温度和时间对木质素水热液化产油量的影响,发现反应温度是最主要的影响因素。SHEEHAN 等^[17]利用反应动力学模型对不同生物质组分在不同水热条件下的生物油收率进行了预测,结果也表明温度是主要影响因素。当温度过高时,产生的油相产物会发生过热脱水形成焦炭^[18],过高的温度促进了油相产物脱水缩合反应,反应速率大于生物油生成速率,因而生物油产率随温度增大先升高后降低。YANG 等^[19]实验研究中比较了反应温度和反应时间分别对木质素醇解过程中油产率影响,结果表明反应温度对生物油产率变化起主导作用,反应时间作为次因起协同作用。CHEN 等^[20]以 CuO 和 NaOH 为催化剂进行玉米秸秆水热液化实验,在 190~270 °C 进行了 1 h 水热液化实验。实验结果表明,在低温条件下,生物油中芳香族产物产率先快速增加,而后逐渐降低,230 °C 时最高达 83.85%;在 190 °C 条件下,所制得的生物油组分主要为芳香族和酯类;在 210 °C 以上,其芳香族产物的含量显著增加。实验结果表明,反应温度对产品的分布有较大的影响,并且在不同的温度范围内,反应产物的组成也存在较大的差别。

本研究选取工业来源广泛的碱木质素为原料,添加 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化其水热液化过程发生加氢脱氧,通过改变反应温度,比较研究不同反应温度对 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化碱木质素加氢脱氧效果差异,对制得的生物油进行表征,明确生物油产率、氧含量、组分分布的变化,确定 $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化碱木质素水热液化的最优反应条件。

1 材料与方法

1.1 材料

碱木质素(参照 GB/T 2677.8—94 测试纯度为 90.27%)购自 Sigma 公司,未经处理直接使用。 Al_2O_3 载体购自麦克林试剂公司,在 105 °C 恒温烘箱中干燥 24 h 后备用。钼酸铵($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)购自天津瑞金特化学品有限公司。实验所

用去离子水、丙酮试剂均为分析纯。碱木质素工业分析和元素分析结果见表 1。

表 1 碱木质素工业分析、元素分析及热值

Table 1 Industrial analysis, elemental analysis and calorific value of alkali lignin

原料	工业分析/%				元素分析/%				高位热值(HHV)/ (MJ·kg ⁻¹)
	M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C	H	O [*]	N	
碱木质素	4.69	1.73	63.78	29.80	66.14	6.02	25.28	0.83	26.44

注:O^{*}(%)= 100-C-H-N-S-A_{ad}

1.2 实验方法

1.2.1 催化剂制备方法

取一定量钼酸铵溶于去离子水中,超声 10 min至固体全部溶解得到浸渍液。加入 10 g Al₂O₃载体于浸渍液,放置磁力搅拌器中 60 ℃下搅拌 4 h,静置过夜,去离子水冲洗后放于烘箱中 105 ℃干燥 12 h。干燥后的催化剂前驱体在马弗炉中空气气氛下 550 ℃焙烧 5 h,制备得到负载率质量分数分别为 5%、10%、15%、20%的 Mo/Al₂O₃,密封保存用于后续实验。催化剂负载率计算公式如下(经 ICP 测试催化剂实际金属负载率可达 71%以上):

$$M_{Mo} = \frac{m_{Mo}}{m_{Mo} + m_{Al_2O_3}} \times 100\%$$
 (1)

M_{Mo}——Mo 元素负载率,%;
m_{Mo}——Mo 元素质量,g;
m_{Al₂O₃}——Al₂O₃ 质量,g。

1.2.2 液化产品的制备和分离方法

以 100 mL 高压反应釜为反应设备,对碱木质素液化过程进行研究。按比例 1:10(g:mL)向反应器中添加 5 g 原料与去离子水,催化剂添加量固定为 0.5 g。用纯度为 99.99%的氮气置换釜中空气 1~2 min,重复 3 次,再通入纯度为 99.99%的氢气排气 1~2 min,重复 3 次,确保空气排净,通入 3 MPa 氢气作为反应气氛。反应器转速设定为 150 r/min,然后将釜的温度升高到 260、280、300 ℃,并保持 60 min。反应完成后,移去反应釜的加热套,用电风扇吹扫至 40 ℃。开釜,收集固-液混合物,反应釜中的液相直接倒出,经 9 000 r/min、20 min 离心后,取上清液进行抽滤得液相产物,留样备存,用丙酮冲洗釜内和管道,直到清洗液体变成无色,即为油相产品。使用孔径 0.45 μm 的有机滤膜,采用真空抽滤法对油相产品进行固-液分离,并用丙酮反复清洗油相滤饼直到滤液无色,将滤饼放置在烘箱内 105 ℃干燥 12 h 后冷却称重,作为固相残渣(SR),留样备存。抽滤所得液相产物使用真空旋转蒸发装置 60 ℃下蒸除丙

酮,得到生物油,具体液化产物分离流程如图 1 所示。

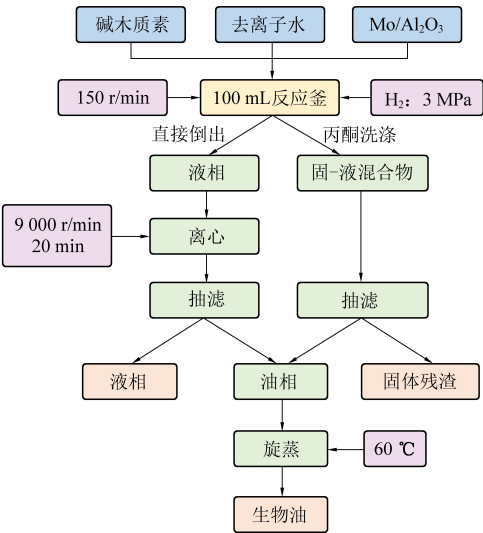


图 1 液化产物分离流程图

Fig. 1 Liquefaction product separation flow chart

不同反应条件进行 2 次试验,并计算各条件的总收率及标准偏差。如果 2 次实验的生物油产率相差超过 3%,再进行第 3 次实验。按下述方式计算液化产物的产率、转化率。

$$Y_B = \frac{W_{bio-oil}}{W_m} \times 100\%$$
 (2)

$$Y_S = \frac{W_{SR}}{W_m} \times 100\%$$
 (3)

$$Y_G = 100\% - Y_B - Y_S$$
 (4)

$$S_T = \frac{C_T}{C_A} \times 100\%$$
 (5)

式中:Y_B——生物油产率,%;
Y_S——固体残渣产率,%;
Y_G——(气相+液相)产率,%;
S_T——甲苯选择性,%;
C_T——甲苯相对含量,%;
C_A——芳香烃产物相对含量,%;
W_{bio-oil}——生物油质量,g;
W_m——原料质量,g;
W_{SR}——残渣质量,g。

1.3 分析方法

1.3.1 傅里叶红外光谱分析

利用傅里叶红外光谱仪(FTIR, 370 Avatar, 美国)测定官能团的特征吸收峰, 光谱扫描范围为 4 000~400 cm⁻¹。

1.3.2 生物油组分分析

采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, Agilent 7890A-5975C, 美国)检测生物油中的有机化合物具体构成。气相色谱-质谱联用系统的样品预处理:先用一次性无菌注射器抽取一定质量的生物油放入玻璃瓶中,添加丙酮(色谱级),按照一定的比例将其稀释,然后将其摇匀,之后将稀释液通过孔径 0.22 μm 有机滤膜过滤,放入 GC-MS 自动进样瓶中,待测样为 1 μL。试验条件:试验采用高纯度氦气作载气,车速调至 1.0 mL/min,分流比 10:1;测试使用的色谱柱为 HP-5 MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。色谱升温程序:先预加热 5.5 min(40 ℃),升温至 300 ℃(升温速率为 10 ℃/min)之后保温 20 min。质谱条件:电离方式为 EI,电子能量为 70 eV,20~550 amu 进行扫描。测试结果通过系统中自带的 NIST II,以 Chemstation 作为参照物,仅选取匹配度大于 70% 的分子,并结合相关文献,定性分析油相产品;采用峰面积归一化法计算各组分的相对含量,实现组分的半定量分析。

1.3.3 元素分析

利用元素分析仪(EA, Elementar Unicube, Germany)分析碱木质素和生物油的元素组成。按 DIN51900 标准,对其高位热值进行计算。

$$HHV_v = 0.338 R_c + 1.428 \left(R_h - \frac{R_o}{8} \right) 0.095 R_s \tag{6}$$

式中:HHV_v——高位热值, MJ · kg⁻¹;

- R_c ——碳元素质量占比, %;
- R_h ——氢元素质量占比, %;
- R_o ——氧元素质量占比, %;
- R_s ——硫元素质量占比, %。

按下述公式计算能量回收率(E_R)、氢碳比(H/C)和氧碳比(O/C):

$$E_R = \left(\frac{HHV_B}{HHV_M} \right) \times Y_B \tag{7}$$

$$\frac{H}{C} = \frac{m_H}{m_C} \times \frac{C_M}{H_M} \tag{8}$$

$$\frac{O}{C} = \frac{m_O}{m_C} \times \frac{C_M}{O_M} \tag{9}$$

- 式中: E_R——能量回收率, %;
- HHV_B——生物油高位热值, MJ · kg⁻¹;
- HHV_M——碱木质素高位热值, MJ · kg⁻¹;
- m_H——氢的百分比, %;
- H_M——氢的相对原子质量;
- m_C——碳的百分比, %;
- C_M——碳的相对原子质量;
- m_O——氧的百分比, %;
- O_M——氧的相对原子质量。

2 结果与讨论

2.1 碱木质素特性分析

2.1.1 碱木质素官能团分析

用傅里叶变换红外光谱对碱木素的官能基团特征进行分析, 结果如图 2 所示。在 3 660~3 020 cm⁻¹ 范围内, 发现醇酚羟基 O—H 发生了剧烈的伸缩振动^[21]。属于苯环的甲基、甲氧基的 C—H 不对称性和对称的伸缩振动特征峰在 2 928 cm⁻¹ 附近出现^[22], 峰振动明显, 表明原料中甲基侧链含量较多。1 680~1 380 cm⁻¹ 附近出现的多峰振动源自芳香族骨架 C=C 的伸缩振动^[23], 该吸收峰峰值最高, 说明原料中含有丰富的苯环结构。818 cm⁻¹ 的振动峰是碱木质素结构中苯环上的不饱和碳氢键的扭曲振动所致^[23], 表明碱木质素中芳环有较多取代基。1 237 cm⁻¹ 处可以观察到愈创木基甲氧基特征吸收峰^[24], 同时在 1 122 cm⁻¹ 处出现紫丁香基结构单元强吸收峰^[25], 表明使用的碱木质素主要由愈创木酚型和紫丁香基型单体构成。在 1 026 cm⁻¹ 处还出现了苯环的平面变形及伯醇的 C—O 弯曲振动峰。

FTIR 结果分析表明, 使用的碱木质素主要由愈创木基型(G)和紫丁香基型(S)苯丙烷单体组成, 芳环结构明显, 含有较多酚羟基和甲氧基等取代基, 木质素典型结构存在明显。

2.1.2 碱木质素热稳定性分析

热重分析可以为研究原料的热稳定性提供依据。图 3 是碱木素的重量损耗特征(TG)及微分热重法(DTG)曲线。差热分析结果表明, 碱木质素的热损失分为 3 个阶段。第一阶段以湿水分及小分子气体的挥发为主。第二阶段, 210~630 ℃ 为碱木质素的主要热解区间, 当温度上升至 347 ℃ 时, 碱木素的失重速率达到 2.46%/min, 这一过程伴随着

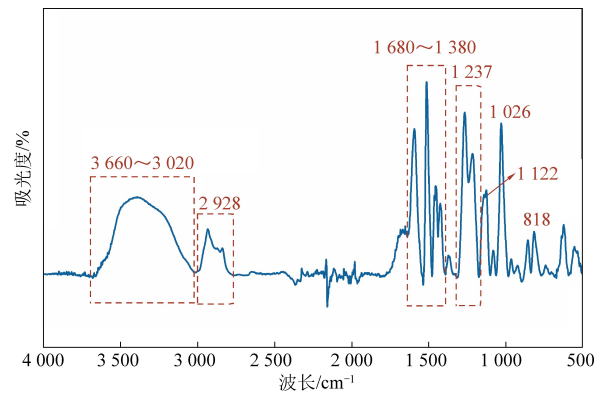


图 2 碱木质素红外光谱吸收峰图

Fig. 2 Absorption peaks of alkali lignin infrared spectra

碱木质素侧链的断裂和苯环上的 C—C 键和 O—H 键的断裂,同时随着温度的不断上升,在较高的温度下碱木质素还会不断地发生裂化。

随着温度进一步升高,又出现一段明显的失重过程,归因于碱木质素的提取方式,以强碱 (NaOH) 溶解原料使木质素以钠盐的形式完全溶解在造纸黑液中,再利用酸中和造纸黑液得到碱木质素,所以其中会残留部分钠盐。该阶段产生的失重过程主要由碱木质素中所含有的无机矿物质钠盐的裂解和挥发引起的^[26]。由于灰渣中有较多的无机盐挥发,其总固碳量约为 44%。

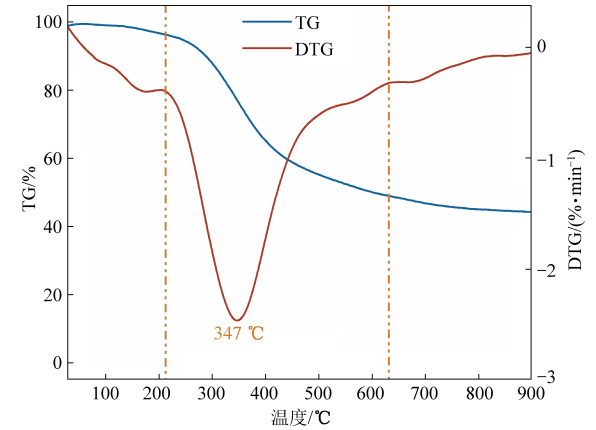


图 3 碱木质素的 TG 和 DTG 曲线

Fig. 3 TG and DTG curves of alkali lignin

2.2 生物油特性分析

2.2.1 反应温度对生物油产率的影响

碱木质素在分别添加质量分数为 5%、10%、15%、20% 的 Mo/Al₂O₃ 催化剂,在反应温度为 260、280、300 °C 下进行水热液化实验得到的生物油产率结果如图 4 所示。分析发现除添加 5% Mo/Al₂O₃ 催化剂外,在相同催化剂添加下,生物油产率均随温度升高呈现先增大后减少趋势,280 °C 时得到最大生物油产率为 54.0%。然而,高温 (300 °C) 下,

油相组分在超热条件下脱水^[18],严重影响生物油产量。碱木质素在水热条件下形成的生物油与脱水缩合过程中的竞争性反应是影响生物油产率的关键因素^[16],这解释了碱木质素的水热液化产率随温度的变化趋势。

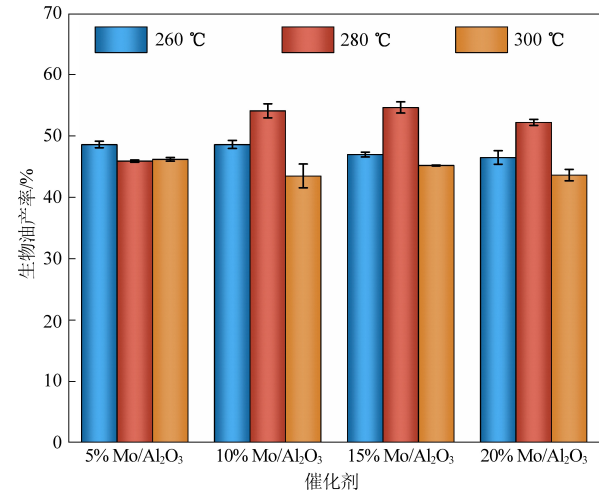


图 4 4 种催化剂在不同温度的生物油产率图

Fig. 4 Bio-oil yield plots for four catalysts at different temperatures

2.2.2 反应温度对生物油氧含量影响

生物油的元素组成直接反映了其加氢脱氧情况,碱木质素在不同反应条件下的生物油元素分布情况见表 2。在相同催化剂添加下,生物油中 C 含量和 H 含量随温度升高线性增加,同时 O 含量直线下降。温度的升高促进了水热液化过程中碱木质素水解产物发生脱羧、脱羰、脱水反应, C—O 键断裂脱除了 O 元素^[27]。

表 2 不同反应条件下生物油元素分析

Table 2 Elemental analysis of bio-oil under different reaction conditions

工况	C/%	H/%	O/%	N/%
5% Mo/Al ₂ O ₃ (260 °C)	67.08	5.96	26.78	0.19
5% Mo/Al ₂ O ₃ (280 °C)	70.10	6.47	23.31	0.12
5% Mo/Al ₂ O ₃ (300 °C)	70.36	6.64	22.90	0.10
10% Mo/Al ₂ O ₃ (260 °C)	68.65	5.76	25.49	0.10
10% Mo/Al ₂ O ₃ (280 °C)	66.88	5.98	27.01	0.13
10% Mo/Al ₂ O ₃ (300 °C)	70.85	6.55	22.46	0.14
15% Mo/Al ₂ O ₃ (260 °C)	69.19	5.41	23.81	1.59
15% Mo/Al ₂ O ₃ (280 °C)	70.48	6.00	23.36	0.15
15% Mo/Al ₂ O ₃ (300 °C)	72.09	6.85	20.96	0.10
20% Mo/Al ₂ O ₃ (260 °C)	66.25	5.54	28.07	0.14
20% Mo/Al ₂ O ₃ (280 °C)	68.19	5.93	25.71	0.18
20% Mo/Al ₂ O ₃ (300 °C)	71.10	6.72	22.17	0.01

在此基础上,对碱木质素及其产物的 O/C、H/C 和热值等参数进行分析,如图 5~6 所示。所得产物的 O/C 为 0.2~0.3,H/C 为 0.9~1.2。结果表明,反应温度在 260~300 ℃ 范围内升高,生物油 O/C 值逐渐降低。低温促进碱木质素解聚,增加了产物中苯环结构,使 H/C 下降,醛、酮等中间产物的脱氧作用增强,导致 O/C 比减小。总体来看,在较低的反应温度(260 ℃)下得到的生物油整体 H/C 比更低,均低于原料碱木质素 H/C 比,尤其在添加 15% Mo/Al₂O₃ 催化剂时 H/C 比含量得到最小值 0.94,推测在 260 ℃ 工况下生物油中生成了较多芳香类化合物,反应产物向芳烃富集效果更好。在升温过程中随着 O/C 比的降低,生物油高位热值也呈现线性增大的趋势,4 种催化剂添加下均在 300 ℃ 时得到了最大的高位热值。总体来看,300 ℃、添加 15% Mo/Al₂O₃ 催化剂得到最大高位热值为 30.41 MJ/kg。

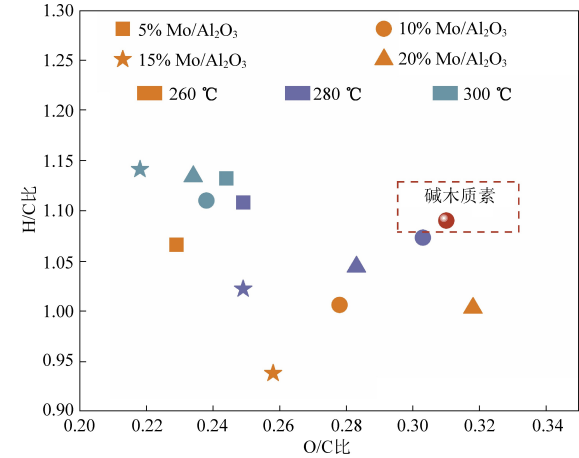


图 5 不同反应条件下生物油 H/C、O/C 变化
Fig. 5 H/C and O/C variations of bio-oil under different reaction conditions

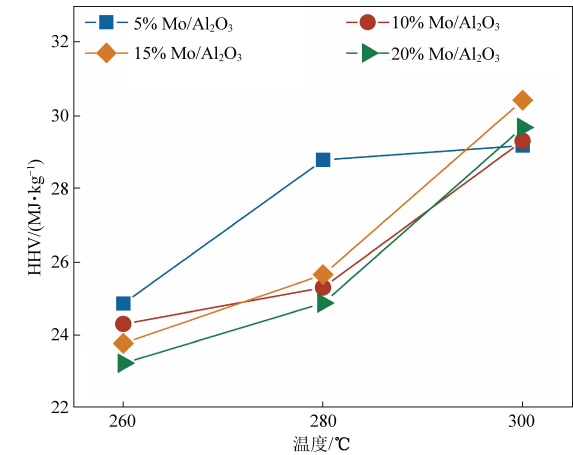


图 6 不同反应条件下生物油高位热值变化
Fig. 6 Higher heating value variations of bio-oil under different reaction conditions

能量回收率不仅与生物油产量、热值有关,还与原材料的使用效率有关,结果如图 7 所示。通过分析发现反应温度对生物油产率和热值影响并不同步,温度越高热值越大,生物油产率随温度升高先升高后降低,通过分析能量回收率,可综合考量不同工况下生物油产率与热值的影响,确定最优工况。结果分析发现在添加 15% Mo/Al₂O₃ 催化剂时能量回收率相对较高,因此选择该催化剂负载率具体研究不同温度下生物油具体组分变化情况。

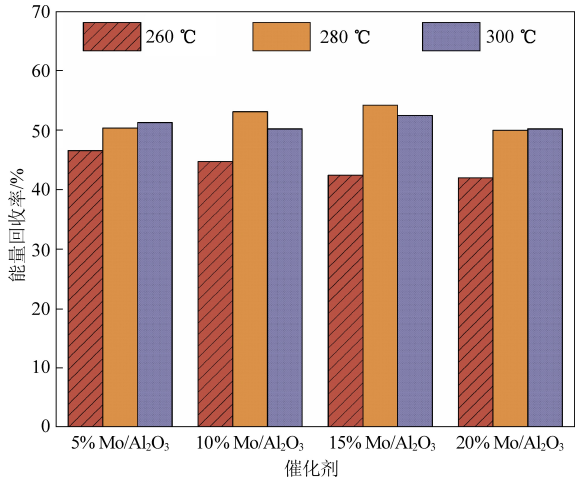


图 7 不同反应条件下能量回收率变化
Fig. 7 Variations of energy recovery under different reaction conditions

2.2.3 反应温度对生物油中官能团分布影响

图 8 为 3 种不同温度下碱木质素制备的产物中官能团的分布情况,3 种生物油的红外光谱谱图的峰形非常类似,其振动峰位几乎一致,表明在不同的温度条件下,生物油的组分种类是相近的,只是在含量上有差异。芳香族骨架 C=C 键共轭振动引起 1 513 cm⁻¹ 和 1 595 cm⁻¹ 附近形成多峰振动,同时在 900~700 cm⁻¹ 处出现芳香族化合物的伸缩振动峰^[23],表明生物油中含有较多芳香族化合物,碱木质素中芳环结构在生物油中得到很好保留。随着温度升高,芳环特征振动峰强度逐渐降低,高温不利于芳香族化合物的生成。在 3 450~3 200 cm⁻¹ 形成的宽频带主要来源于羧酸、醇酚羟基的 O—H 伸缩振动^[28],峰强度随温度升高增强,说明温度升高生成了更多羧酸、醇类、酚类化合物。3 000~2 900 cm⁻¹ 和 1 500~1 300 cm⁻¹ 处归属于甲基和亚甲基中 C—H 非对称和对称伸缩振动(烷烃和芳烃)^[28],温度升高特征峰振动强度减弱,表明生物油中芳香烃组分随温度升高含量下降。在 1 699 cm⁻¹ 附近的峰归因于酮、醛、羧酸和酯类化合物的 C=O 拉伸振动,1 300 cm⁻¹ ~

1 000 cm⁻¹的吸收峰为醇、酚和酯类化合物侧链C—O 伸缩振动引起^[28],2 种含氧官能团随温度升高整体呈增强趋势,温度的升高可能不利于加氢脱氧反应进行,导致了更多含氧化合物生成。

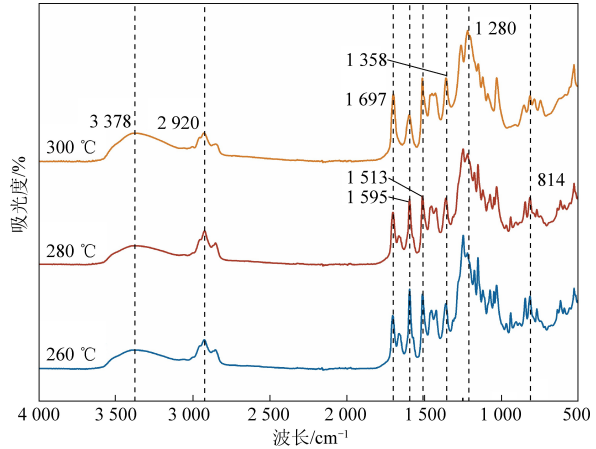


图 8 生物油在不同温度下红外光谱图
Fig. 8 FTIR spectra of bio-oil at different temperatures

2.2.4 反应温度对生物油组分分布影响

利用气相色谱-质谱联用技术,对生物油中挥发性强的组分进行了测定。各产物相对含量采用峰面积归一法计算,对其中组分进行了分类分析,芳香烃组分中甲苯相对含量占比较高,主要关注甲苯的占比和选择性,表征反应温度对碱木质素生物油加氢脱氧效果影响,结果如图 9 所示。在不同反应温度下,生物油中不同组分占比相差较大,其中以芳香烃、酚类及醛酮为主(产物中占比比较高的物质为甲苯、愈创木酚、4-乙基苯酚、2-甲氧基-5-甲基苯酚、4-乙基-2-甲氧基苯酚、2-甲氧基-4-丙基苯酚、4-羟基-4-甲基-2-戊酮),占 88%以上。其中,酚和醛的生成是碱木质素自身结构的水解、断裂、缩合等反应引起的。芳香烃类化合物主要源自水解产生的酚类化合物在催化剂作用下发生了加氢脱氧反应。随着温度的升高,芳香烃产物相对含量持续下降,由 260 °C 时的最大值 34.1%降低到 300 °C 时最小值 19.5%。同时,酮类化合物相对含量逐渐减少,酚类化合物相对含量逐渐增大。分析表明,随着温度的升高不利于加氢脱氧过程发生,酚类化合物加氢脱甲氧基和加氢脱羰基反应进程受到抑制,进而转化为完全脱氧产物,故甲苯的转化率变低。图 10 显示,芳香烃产物中甲苯的选择性整体较高,均在 92.0% 以上,甲苯选择性随芳香烃相对含量变化同步,均在 260 °C 时达到最大值,此时芳香烃相对含量为 34.1%,其中甲苯的相对含量为 33.3%,甲苯选择

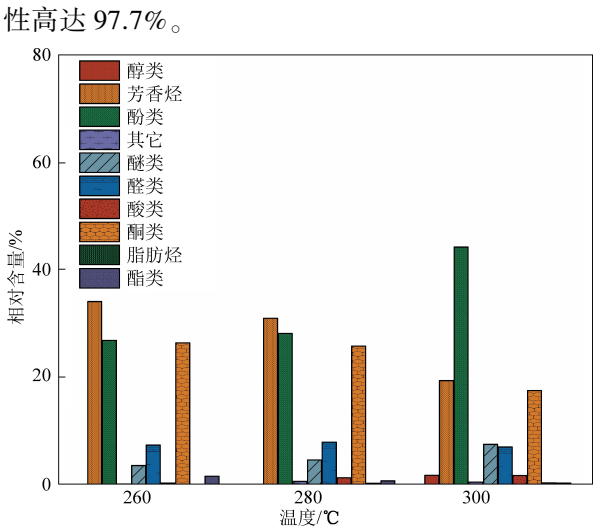


图 9 生物油在不同温度下组成分布
Fig. 9 Compositional distribution of bio-oil at different temperatures

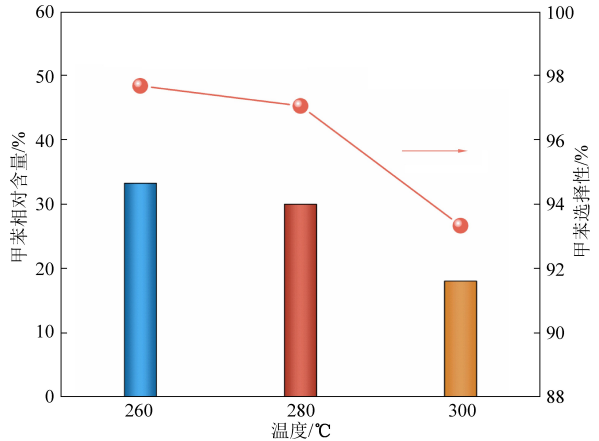


图 10 生物油在不同温度下甲苯相对含量及对甲苯选择性
Fig. 10 Toluene relative content and selectivity of toluene in bio-oil at different temperatures

3 结 论

在 Mo/Al₂O₃ 催化碱木质素生物油加氢脱氧过程中,反应温度的适度升高有利于生物油产率提升,温度进一步提高则会导致生物油脱水缩合,生物油产率降低。除添加 5%Mo/Al₂O₃ 外,生物油产率均在 280 °C 时达到最大值,在添加 15%Mo/Al₂O₃ 时生物油产率最高,为 54.0%。反应温度的升高直接影响加氢脱氧反应进程,温度越高 O/C 比越小、H/C 比越大、热值也越高,在 300 °C,添加 15%Mo/Al₂O₃ 时 O/C 比达到最小值 0.22,H/C 比同时达到最大值 1.14,此时 HHV 最大值为 30.41 MJ/kg,温度的升高提高了燃料特性,降低了生物油中氧含量。然而生物油组分在低反应温度 260 °C 时生成的芳香烃相对含量更高,添加

15%Mo/Al₂O₃时达到最高 34.1%,芳香烃物质中主要为甲苯,此时甲苯相对含量可达到 33.3%,芳香烃中对甲苯的选择性高达 97.7%,脱氧产物富集效果最好。

参考文献 (References) :

[1] LYND L R, BECKHAM G T, GUSS A M, et al. Toward low-cost biological and hybrid biological/catalytic conversion of cellulosic biomass to fuels[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(3): 938–990.

[2] RAGAUSKAS A J, BECKHAM G T, BIDDY M J, et al. Lignin valorization: Improving lignin processing in the biorefinery[J]. *Science*, 2014, 344(6185): 1246843.

[3] 陈善帅, 路之纤, 卢奇棋, 等. 生物质制备航空燃油级烷烃的研究进展[J]. *中国农业大学学报*, 2019, 24(9): 1–9.

CHEN Shanshuai, LU Zhixian, LU Qiqi, et al. Research progress on the conversion of biomass to jet fuel ranged hydrocarbons[J]. *Journal of China Agricultural University*, 2019, 24(9): 1–9.

[4] TOOR S S, ROSENDAHL L, RUDOLF A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies [J]. *Energy*, 2011, 36(5): 2328–2342.

[5] SAVAGE P, LEVINE R, HUELSMAN C. Hydrothermal processing of biomass[G]//*Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals*. London: Royal Society of Chemistry London, 2010, 1: 192–221.

[6] PATIL V, TRAN K Q, GISELRØD H R. Towards sustainable production of biofuels from microalgae[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2008, 9(7): 1188–1195.

[7] BISWAS B, KUMAR AA, BISHT Y, et al. Effects of temperature and solvent on hydrothermal liquefaction of *Sargassum tenerrimum* algae[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 242: 344–350.

[8] XU D, WANG Y, LIN G, et al. Co-hydrothermal liquefaction of microalgae and sewage sludge in subcritical water: Ash effects on bio-oil production[J]. *Renewable Energy*, 2019, 138: 1143–1151.

[9] ZHANG T, CAO D, FENG X, et al. Machine learning prediction of bio-oil characteristics quantitatively relating to biomass compositions and pyrolysis conditions[J]. *Fuel*, 2022, 312: 122812.

[10] CHUM H L, JOHNSON D K. Liquid fuels from lignins: Annual report[R]. Denver: National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO (United States), 1986.

[11] PRASOMSRI T, SHETTY M, MURUGAPPAN K, et al. Insights into the catalytic activity and surface modification of MoO₃ during the hydrodeoxygenation of lignin-derived model compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressures[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(8): 2660–2669.

[12] ANSALONI S, RUSSO N, PIRONE R. Hydrodeoxygenation of guaiacol over molybdenum-based catalysts: The effect of sup-

port and the nature of the active site[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2017, 95(9): 1730–1744.

[13] ZHANG X, TANG J, ZHANG Q, et al. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressure using molybdenum oxide as catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2019, 319: 41–47.

[14] TANG Z, WANG Y, CHEN M, et al. Study of Mo-based sepiolite catalyst on depolymerization of lignin under supercritical ethanol[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(1): 257–268.

[15] 杨天华, 刘正, 李秉硕, 等. 三种木质素水热液化制备生物油实验研究[J]. *燃料化学学报(中英文)*, 2023, 51(8): 1084–1095.

YANG Tianhua, LIU Zheng, LI Bingshuo, et al. Experimental study on the preparation of bio-oil by hydrothermal liquefaction of three kinds of lignin[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2023, 51(8): 1084–1095.

[16] 陈荣杰, 王龙洲, 李清海, 等. 响应曲面法优化木质素水热转化生产生物油[J]. *可再生能源*, 2023, 41(3): 285–290.

CHEN Rongjie, WANG Longzhou, LIU Haiqing, et al. Response surface methodology to optimize the hydrothermal conversion of lignin to produce bio-oil[J]. *Renewable Energy Resources*, 2023, 41(3): 285–290.

[17] SHEEHAN J D, SAVAGE P E. Modeling the effects of microalga biochemical content on the kinetics and biocrude yields from hydrothermal liquefaction[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 239: 144–150.

[18] LONG J, LOU W, WANG L, et al. [C₄H₈SO₃Hmim]HSO₄ as an efficient catalyst for direct liquefaction of bagasse lignin: Decomposition properties of the inner structural units[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 122: 24–33.

[19] YANG T, WU K, LI B, et al. Conversion of lignin into phenolic-rich oil by two-step liquefaction in sub-supercritical ethanol system assisted by carbon dioxide[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, 94: 329–336.

[20] CHEN Y, DONG L, MIAO J, et al. Hydrothermal liquefaction of corn straw with mixed catalysts for the production of bio-oil and aromatic compounds[J]. *Bioresource technology*, 2019, 294: 122148.

[21] LIN X, CHEN L, LI H, et al. Mild depolymerization of the sinocalamus oldhami alkali lignin to phenolic monomer with base and activated carbon supported nickel-tungsten carbide catalyst composite system[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 333: 125136.

[22] CHAUDHARY R, DHEPE P L. Depolymerization of lignin using a solid base catalyst[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(5): 4369–4377.

[23] ABOULKAS A, HAMMANI H, ACHABY M E, et al. Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 243: 400–408.

[24] 徐昊, 王冠宇, 李允超. 生物质液相解聚残渣热解行为对

- 比研究[J]. 工程热物理学报, 2021, 42(12): 3045–3053.
- XU Hao, WANG Guanyu, LI Yunchao, et al. Comparative study on pyrolysis behavior of biomass liquid depolymerization residues[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2021, 42(12): 3045–3053.
- [25] 刘素敏, 杨海平, 胡俊豪, 等. 典型木质素气化动力学及产物析出特性[J]. 燃料化学学报, 2022, 50(4): 428–435.
- LIU Sumin, YANG Haiping, HU Junhao, et al. Study on gasification kinetics and product characteristics of typical lignin[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50(4): 428–435.
- [26] 郭大亮, 王林芳, 郭惠萍, 等. 结合态与无机态钠对木质素半焦气化特性的影响[J]. 农业机械学报, 2017, 48(3): 332–337.
- GUO Daliang, WANG Linfang, GUO Huiping, et al. Influence of inorganic and organic bound Na on char gasification characteristics of lignin[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(3): 332–337.
- [27] YANG T, WANG J, LI B, et al. Behaviors of rice straw two-step liquefaction with sub/supercritical ethanol in carbon dioxide atmosphere[J]. Bioresource Technology, 2018, 258: 287–294.
- [28] LI B, LIU Y, LI R, et al. Aluminum–water reactions assisted in situ hydrodeoxygenation of enzymolysis lignin from bioconversion of rice straw over NiMo catalyst[J]. Industrial Crops and Products, 2020, 154: 112727.