

ZSM-5 分子筛催化城市污泥水热液化 原油提质特性研究

朱新元, 张 越, 郝博天, 陈高成, 徐东海*

(西安交通大学 能源与动力工程学院 热流体科学与工程教育部重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘要: 随着全球城市化进程加快和工业化的快速发展, 城市污泥产量迅速增加, 导致大量城市污泥无法及时处理, 进而引发严重的环境污染和资源浪费。因此, 城市污泥的高效处置和资源化利用成为能源环境领域研究的重点。水热液化技术可以将城市污泥中的有机质转化成液体生物燃料, 但所得生物原油中 C、H 含量较低, N、O、S 含量较高, 不利于运输和燃烧, 需要进一步加氢提质处理。利用硝酸、醋酸以及金属 Ni 和 Ru 对 ZSM-5 分子筛进行改性和负载, 分析了酸改性和负载金属对 ZSM-5 分子筛孔道结构和表面形貌的影响规律, 探究了改性催化剂在城市污泥水热液化生物原油加氢提质过程中的催化特性。结果表明, 酸处理改性后的 ZSM-5 颗粒能够紧密贴合且分散良好, 形成更加紧密的结构, 且表面活性位点增加、分散性良好, 催化活性显著提升。在 Ru/HNO₃/ZSM-5 催化剂作用下, 提质油产率达到了 36.1%, 相比未处理的生物原油, 烃类含量增加明显, 酸类物质显著减少, 与生物柴油成分接近的酯类物质增加, 催化加氢提质反应明显改善了生物原油组分, 有效提高了燃料品质。

关键词: 水热液化; 城市污泥; 提质处理; 生物原油; ZSM-5 分子筛
中图分类号: X505 **文献标识码:** A

Upgrading Biocrude Derived from Municipal Sludge Hydrothermal Liquefaction Catalyzed by ZSM-5

ZHU Xinyuan, ZHANG Yue, HAO Botian, CHEN Gaocheng, XU Donghai*

(Key Laboratory of Thermo-Fluid Science & Engineering, Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: With the rapid development of global urbanization and industrialization, the yield of municipal sludge is increasing rapidly. The lack of technologies to process large amounts of municipal sludge in a timely manner has caused severe environmental pollution and resource waste. Therefore, the efficient disposal and recycling of sewage sludge has become key research focuses in the fields of energy and environment. Although hydrothermal liquefaction effectively converts sludge organics into biocrude, the resulting oil has high nitrogen, oxygen, and sulfur contents, and low carbon-to-hydrogen ratio, limiting its applications as a fuel. To address this issue, we investigate the upgrading of sludge-derived biocrude using acid-modified and metal-loaded ZSM-5 zeolites to enhance fuel quality. ZSM-5 was modified with HNO₃ or CH₃COOH, followed by loading with 5% Ni or Ru via impregnation. Four catalysts (Ni/HNO₃/ZSM-5, Ru/HNO₃/ZSM-5, Ni/CH₃COOH/ZSM-5, and Ru/CH₃COOH/ZSM-5) were characterized using SEM, BET, and XRD analyses. Biocrude upgrading experiments were conducted at 380 °C for 3 h with 0.005 g of catalyst. Product analysis included elemental composition,

收稿日期: 2024-12-30

修回日期: 2025-04-24

接受日期: 2025-04-27

DOI: 10.20078/j.eep.20250501

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2021YFE0104900)

第一作者: 朱新元(2001—), 男, 湖北十堰人, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质水热化学转化。E-mail: 819805869@stu.xjtu.edu.cn

*通讯作者: 徐东海(1984—), 男, 安徽宿州人, 教授, 主要研究方向为生物质热化学转化。E-mail: xudonghai@xjtu.edu.cn

GC-MS, and FTIR. BET analysis revealed that the dealumination effect caused by acid treatment resulted in partial pore collapse, reducing the specific surface area, pore size, and pore volume of the catalyst. XRD analysis showed that the MFI topology of ZSM-5 was not significantly changed by acid treatment and metal loading. The prepared catalyst was then used in the biocrude upgrading experiment, and the results showed that Ru/HNO₃/ZSM-5 achieved the highest upgraded oil yield at 36.1%, with hydrocarbon content increasing by 24.19% and acid content decreasing by 6.49% compared to raw biocrude. Elemental analysis showed that the carbon content increased, while nitrogen, oxygen, and sulfur contents decreased. GC-MS revealed a significant reduction in oxygenates and nitrogenous compounds, along with increased levels of esters and alkanes. FTIR confirmed reduced C=O and C—O bond intensities, indicating effective deoxygenation. Notably, HNO₃-modified catalysts exhibited higher denitrogenation efficiency, whereas CH₃COOH-modified catalysts enhanced desulfurization, likely due to their distinct pore structures and acidities. This work highlights the synergistic effects of acid type and metal selection on the catalytic performance of ZSM-5, with Ru/HNO₃/ZSM-5 emerging as the optimal catalyst due to its balanced acidity, structural stability, and efficient metal dispersion. The upgraded oil exhibited fuel properties similar to those of biodiesel, with enhanced stability and reduced environmental risks. Acid modification and metal loading synergistically improved the catalytic performance of ZSM-5, offering a viable pathway for sludge-derived biofuel refinement. These findings provide a promising strategy for refining sludge-derived biofuels and advance the understanding of catalyst design principles for sustainable energy applications. Future research should focus on optimizing reaction parameters and evaluating long-term catalyst stability to facilitate industrial adoption.

Keywords: Hydrothermal liquefaction; Municipal sludge; Upgrading treatment; Biocrude; ZSM-5

0 引 言

城市污泥是城市污水常规处理过程中产生的副产物,主要包括多糖、脂质、蛋白质等多种有机物,重金属、含 S、Cl 无机污染物、有机污染物和病原菌等多种有害物质^[1]。近年来城市污泥产量快速上升,预计 2025 年将超过 9 000 万 t,其中近 70% 未得到妥善处置^[2],将带来严重的资源浪费及生态环境污染。因此,开发城市污泥高效处置和资源化利用技术具有重要意义。

水热液化是一种具有广阔前景的城市污泥能源转化技术,可将湿城市污泥中有机物直接转化为能量密度较高的生物原油^[3-4]。生物原油呈深棕色,黏稠,焦油状^[5],含有大量的 N、O、S 杂原子^[6-7]。为有效改善生物原油的性能,得到更高品质的清洁燃料,研究人员通过不同策略提高城市污泥水热液化生物原油的产率和品质,其中生物原油提质技术受到重视。目前,生物原油的提质技术主要分为物理方法和化学方法。物理方法包括萃取^[8]、超声乳化^[9]和膜分离^[10]等,物理方法效

率低,不能将生物燃油中其他组分进行有效分离,且需要使用大量有机溶剂,易造成生物油的聚合老化。化学方法包括催化缩合、催化热解和催化加氢等^[11],其中催化加氢可以显著脱除生物原油中杂原子含量,提高烃类物质的组成^[12]。

ZSM-5 分子筛孔结构丰富、比表面积大、水热稳定性好,被广泛应用于石油炼制领域^[13]。将 ZSM-5 分子筛应用于生物原油的加氢提质实验,发现对于脱除 N、O、S 杂原子,增加轻质组分含量具有明显的催化效果,且其制备成本较低,具有良好的发展前景^[14-15]。然而,传统工业 ZSM-5 分子筛一般只具备微孔结构,单一的孔道结构限制了其在大分子吸附分离、催化及反应过程中的应用^[16]。ZSM-5 的催化性能与其酸性密切相关,酸处理^[17]、碱处理^[18]和负载金属^[19]等改性方法可以通过调节 ZSM-5 的酸性位点、孔道结构和催化活性等,显著影响其在催化反应中的性能。一般而言,酸处理会脱除分子筛中的铝原子,而碱处理主要脱除分子筛中的硅原子。酸碱处理后分子筛的孔径、数目受酸碱种类、浓度等因素影响较

大^[20]。因此,需要根据具体的催化需求选择合适的 ZSM-5 分子筛处理方法。

本研究利用硝酸和醋酸对 ZSM-5 分子筛进行改性,在此基础上分别负载质量分数为 5% 的 Ni 和 Ru,煅烧和还原后得到 Ni/HNO₃/ZSM-5、Ru/HNO₃/ZSM-5、Ni/CH₃COOH/ZSM-5 和 Ru/CH₃COOH/ZSM-5,进一步探究 4 种催化剂对生物原油提质效果,明确不同酸处理和负载金属对催化剂催化性能的影响。研究结果可为 ZSM-5 分子筛催化加氢提质制备高品质提质油提供理论支撑。

1 实验部分

1.1 材料

城市污泥取自西安邓家村污水处理中心,表 1 为干基城市污泥的元素组成。高纯度二氯甲烷(DCM)购自天津红岩化学试剂厂, Ni(NO₃)₂·6H₂O、HNO₃ 购自广东翁江化学试剂有限公司, RuCl₃、CH₃COOH 购自国药集团化学试剂有限公司, CH₂Cl₂ 和 HCOOH 购自天津市富宇精细化工有限公司。新鲜去离子水在实验室中制备。实验使用 5.0 mL 微型反应釜进行水热液化及加氢提质实验,反应釜在熔盐浴中加热,通过比例-积分-微分温度控制器将温度保持在所需的反应温度,设备说明详见课题组以往研究^[21]。

表 1 邓家村污水处理厂干基城市污泥的元素组成

Table 1 Physicochemical properties of municipal sludge					%
元素组成	w _C	w _H	w _O	w _N	w _S
城市污泥	45.66	7.02	38.64	6.70	1.98

1.2 实验流程

1.2.1 生物原油制备

本课题组已针对水热液化反应条件进行优化^[21],因此本研究将 0.24 g 城市污泥和 2.4 mL 去离子水加入反应釜,设定加热炉温度为 350 ℃,反应 40 min 后平稳取出并立即放入水中充分冷却以终止反应。反应釜彻底冷却至室温后,将其内部固液混合物倒入离心管,使用 CH₂Cl₂ 试剂多次清洗反应釜,确保水热液化产物充分洗出。将离心管内的固液混合物以 3 500 r/min 离心 20 min,用滴管吸出管内上层水相,下层 CH₂Cl₂ 相与固体残渣经滤纸过滤分离,并用 CH₂Cl₂ 冲洗滤纸确保生物原油尽可能回收。所得有机相充分挥发 CH₂Cl₂,最终得到生物原油。

1.2.2 生物原油催化加氢提质

将 0.1 g 生物原油、0.005 g 催化剂和 0.073 mL 甲酸加入反应釜中,密封。随后将反应釜置于垂直吊烧炉内,温度设定为 380 ℃ 进行反应,3 h 后将反应釜取出放入水中充分冷却以终止反应。打开反应釜,添加 CH₂Cl₂ 萃取反应釜内产物,利用滤纸将固相和 CH₂Cl₂ 相进行分离,额外使用少量 CH₂Cl₂ 冲洗滤纸,尽可能地回收残留在滤纸上的生物油。最后,将 CH₂Cl₂ 吹扫挥发得到提质油。

1.2.3 催化剂制备

选择硝酸和醋酸 2 种酸溶液对 ZSM-5 分子筛原粉进行改性,并分别对酸处理后的分子筛负载 5% 的金属 Ni 和 Ru。将 ZSM-5 分子筛置于 500 ℃ 马弗炉中焙烧 2 h,反应完成后冷却,将分子筛研磨成均匀细小粉末。

称取 3 g ZSM-5 分子筛原粉,使用硝酸溶液配置 30 mL 1.0 mol/L 硝酸溶液,混合均匀,加热至 80 ℃ 搅拌 3 h,结束后用去离子水洗涤多次至中性,将滤饼放于烘箱干燥,得到酸处理后的分子筛粉末。使用醋酸通过以上相同步骤处理 ZSM-5 分子筛。

负载质量分数为 5% 的 Ni 或 Ru,使用等体积浸渍法制备催化剂。酸处理后得到 2 种改性分子筛粉末,每种约 3 g。首先称取一定量的金属化合物和改性分子筛,然后加入少量去离子水使其溶解,持续搅拌使改性 ZSM-5 分子筛与金属化合物充分浸渍,搅拌 5 h 后将装有混合液的培养皿置于烘箱烘干。对烘干后的粉末充分研磨,最后将其置于管式炉中 300 ℃ 焙烧 2 h,得到 4 种改性金属负载催化剂,分别命名为 Ni/HNO₃/ZSM-5、Ru/HNO₃/ZSM-5、Ni/CH₃COOH/ZSM-5、Ru/CH₃COOH/ZSM-5。

1.2.4 分析与检测

通过扫描电子显微镜对催化剂表面形貌进行表征,通过全自动快速比表面与孔隙度分析仪对催化剂孔道结构进行分析。

生物原油及提质油采用元素分析仪对 C、H、N、S 含量进行测定, O 含量通过差值法进行计算,采用傅里叶红外光谱仪对试样的官能团组成进行分析,采用气相色谱-质谱联用仪对试样化合物组成进行分析。提质油产率计算公式如下:

$$Y_{up} = \frac{m_{up}}{m_{bio}} \times 100\%$$

式中: Y_{up} , 提质油产率, %; m_{up} , 提质油质量, g; m_{bio} , 生物原油质量, g。

2 结果与讨论

2.1 催化剂特性

2.1.1 催化剂表面形貌分析

4 种催化剂的表面形貌如图 1 所示, 放大倍数分别为 3 000(左)和 10 000(右)。可以看出, 4 种催化剂的形态均为团簇结构, 经过酸处理和负载金属后, ZSM-5 颗粒紧密贴合且分散良好, 形成紧密的结构。硝酸导致 ZSM-5 分子筛表面变得不平整且出现一些微小的凸起或凹陷, 其表面颗粒数量明显多于醋酸处理的 2 组催化剂。与硝酸相比, 醋酸对 ZSM-5 分子筛的结构影响较小, 这可能是因为醋酸的酸性较弱, 对催化剂的团聚作用不明显^[22]。硝酸处理主要引起脱铝效应和结构变

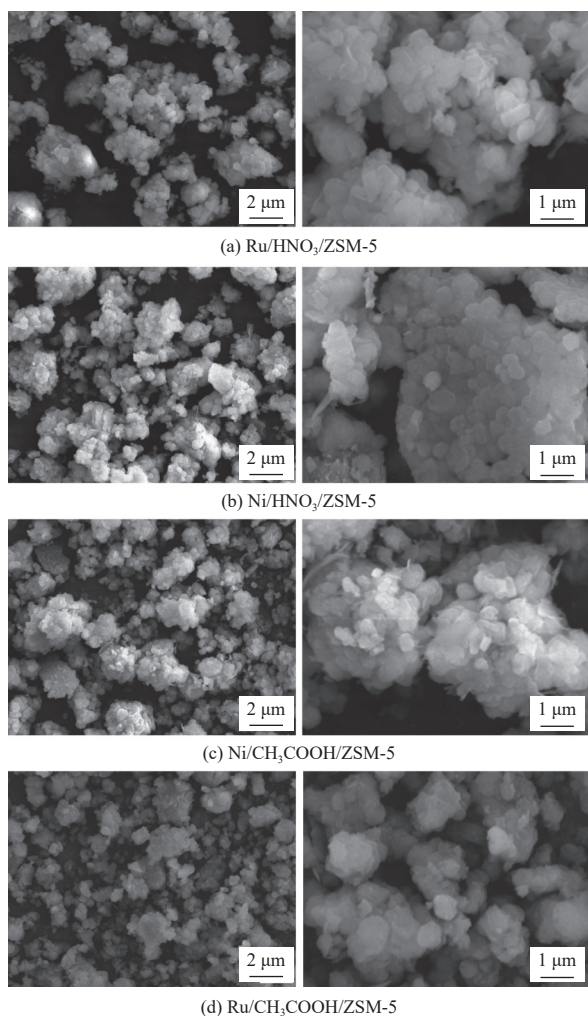


图 1 催化剂的扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron microscope images of catalysts

化, 而醋酸处理更多地体现在酸性调节和表面性质的改变^[23]。对负载不同金属的催化剂分析发现, 负载 Ni 的催化剂表现为更粗糙的晶体表面特性, 这可能是 Ni 离子在分子筛中的嵌入或吸附导致晶体生长变异, 而 Ru 离子的大小和电荷可能与 ZSM-5 的骨架结构相互作用, 导致晶体形貌变化, 表面活性位点增多。

2.1.2 催化剂孔结构分析

表 2 列出经过不同酸处理和不同金属元素负载的 4 种催化剂的比表面积、孔径和孔体积。可以发现 4 种催化剂的孔径上升而比表面积和孔体积下降, 这可能是因为酸处理造成的脱铝效应导致部分孔道塌缩形成更大的贯通孔道, 且负载后金属离子占据了孔道内体积或附着在孔道表面上^[24]。醋酸处理的 2 组催化剂比表面积、孔径和孔体积稍大于硝酸处理的, 这可能是由于醋酸作为一种有机酸, 其酸性较弱, 对 ZSM-5 孔道结构的破坏较小, 且可以溶解或去除分子筛表面和孔道内的部分杂质、积碳或有机物, 从而疏通孔道, 提高孔道的开放性和可接近性, 有助于反应物进入孔道内部与活性位点接触, 增强分子筛的吸附和扩散性能。

表 2 不同酸处理前后催化剂样品孔隙特性

Table 2 Pore structure characteristics of catalysts before and after acid treatment

催化剂名称	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm	孔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)
ZSM-5	333.000	2.750	0.230
Ru/HNO ₃ /ZSM-5	179.955	2.749	0.124
Ni/HNO ₃ /ZSM-5	195.277	2.888	0.141
Ni/CH ₃ COOH/ZSM-5	218.016	2.821	0.154
Ru/CH ₃ COOH/ZSM-5	195.560	2.964	0.145

2.1.3 晶体物相分析

通过 XRD 分析 4 种改性分子筛催化剂的晶体结构, 如图 2 所示。位于 7.9° 、 8.8° 、 14.7° 、 23.0° 、 23.9° 、 29.8° 和 45.0° 的尖峰属于特定 MFI 结构 ZSM-5 的特征衍射峰^[25]。经过醋酸和硝酸的处理以及 Ni、Ru 2 种金属的改性, 4 种分子筛催化剂均在 $2\theta=7^\circ\sim 10^\circ$ 范围内存在双峰, 在 $2\theta=22^\circ\sim 26^\circ$ 范围内存在五指峰, 这表明经过预处理后, ZSM-5 分子筛的 MFI 拓扑结构没有发生显著变化。同时由于负载金属量较低, 图中的金属特征峰不明显, 这表明金属在 ZSM-5 分子筛表面及孔道的分散性

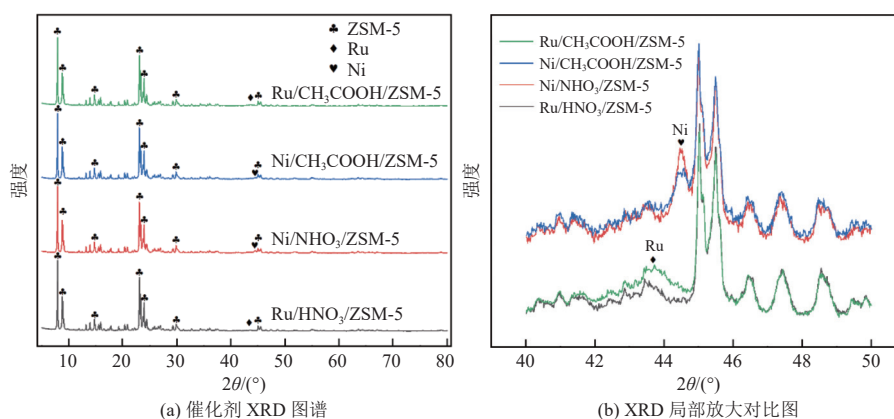


图 2 催化剂 XRD 图谱

Fig. 2 XRD diffraction patterns of catalysts

良好, 改性未对分子筛原有晶体结构造成损伤, 仍具有作为优质催化剂的基础条件^[26]。根据图 2(b) 中衍射峰的峰值大小判断, 硝酸处理后负载 Ni 的分子筛衍射强度最高, 而醋酸处理后负载 Ru 的分子筛衍射强度最低。

2.2 催化加氢提质油特性分析

2.2.1 提质油质量产率

利用制备的催化剂在 380 °C 反应温度下加氢提质 3 h, 通过萃取分离得到提质油并对其产率进行计算, 结果如图 3 所示。实验发现, 没有添加催化剂的情况下, 提质油的产率为 9.6%。添加催化剂后, 4 种催化剂对生物原油提质过程均有明显的促进作用, 提质油产率显著提升, 其中 Ru/HNO₃/ZSM-5 催化剂工况下获得最高的提质油产率 (36.1%)。硝酸处理的催化剂获得了较高的产率, 而醋酸处理的催化剂在反应中提质油产率较低。

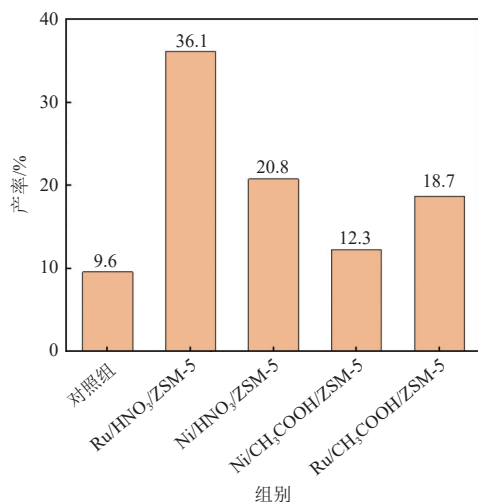


图 3 城市污泥水热液化生物原油催化提质产率

Fig. 3 Catalytic upgrading yield of biocrude derived from sewage sludge hydrothermal liquefaction

这可能是由于硝酸处理时脱铝效应更强, 提高了 ZSM-5 分子筛的硅铝比。更高的硅铝比具有更低的酸密度和强酸位点, 同时也有利于提高分子筛 B/L 酸的比值, 从而促进氢解和短链烃的生成^[27]。此外, 在相同酸处理时, 负载 Ru 的催化剂相较于负载 Ni 均获得了更高的产率。这可能是由于 Ru 在分子筛上分散性更好, 活性位点更多, 具备更高的催化活性。总体来讲, Ru/HNO₃/ZSM-5 在催化生物油提质时获得产率最高, 效果最好, 但最佳物质量分数仍需进一步验证。

2.2.2 元素分析

表 3 显示了生物原油及提质油的元素组成。相较于生物原油, 4 组催化剂催化加氢后提质油的 C 含量均明显提升。经过醋酸处理和金属 Ni 负载的 ZSM-5 催化剂催化提质后 C 含量可以达到 80.06%。此外, 提质油的 S 和 O 含量均显著降低, 其中醋酸处理后的 ZSM-5 分子筛脱 S, 脱 O 效果优于硝酸处理后的 ZSM-5, 这可能与醋酸处理后催化剂具有更优异的孔结构以及适度的酸度有关^[28]。生物原油经硝酸处理的 2 组处理剂催化提质后 C/H 均显著提升, 但醋酸处理的 2 组催化剂处理的提质油 C/H 低于未加催化剂的空白对照组。负载 Ru 的催化剂脱硫效果更强, 这可能与 2.1.1 节中负载 Ni 的催化剂表面形貌更粗糙导致 Ni 的分散程度低于 Ru 有关^[29]。负载 Ni 的催化剂加氢脱氧效果更好, 这与文献中不同金属加氢脱氧效果一致^[30]。然而催化提质后生物油 N 含量相对较高, 这会影响生物油储存和运输过程中的稳定性, 且燃烧后会产生 NO_x 对环境造成污染。

2.2.3 化合物组成分析

由提质油质量产率分析可知, Ru/HNO₃/ZSM-5

表 3 生物原油及提质油元素组成分析

Table 3 Elemental compositions of biocrude and upgraded bio-oil

组别	$w_C/\%$	$w_H/\%$	$w_O/\%$	$w_N/\%$	$w_S/\%$	C/H
生物原油	72.95	10.616	8.315	6.66	1.459	6.872 1
空白对照组	76.92	10.052	5.482	7.23	0.316	7.652 5
提质油	Ni/CH ₃ COOH/ZSM-5	80.06	10.566	1.717	0.317	7.577 6
	Ru/CH ₃ COOH/ZSM-5	78.40	10.625	3.757	0.258	7.379 3
	Ni/HNO ₃ /ZSM-5	79.51	9.773	3.579	0.448	8.135 9
	Ru/HNO ₃ /ZSM-5	78.80	9.416	4.372	0.362	8.368 5

催化剂表现出最高的催化加氢提质产率,因此本节通过 GC-MS 对生物原油、空白对照组和 Ru/HNO₃/ZSM-5 催化加氢的提质油进行气相色谱质谱分析,并根据物质类型对生物原油中的化合物进行了划分,分析结果如图 4 所示。可以发现,生物原油中存在大量的含氧化合物和含氮化合物,酸类占比 8.77%,其他含氧化合物含量则达到了 62.54%,含氮化合物占比 21.79%,而烃类物质则只占 15.56%。经过催化提质反应后,2 组提质油产物均得到明显改善,其中烃类物质明显变多,同时含氧化合物含量减少。

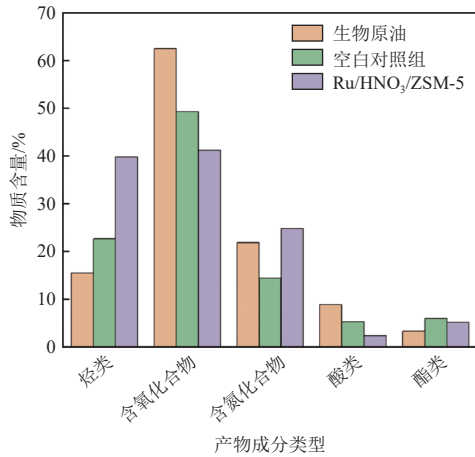


图 4 生物原油及提质油化合物组成

Fig. 4 Composition of biocrude and upgraded bio-oil

空白对照组中烃类含量提高到 22.73%,相比生物原油提高了 7.17%;酸类占比 5.36%,减少了 3.41%;酯类占比 5.93%,提高了 2.62%;含氧化合物占比为 49.32%,降低了 13.22%;含氮化合物含量为 14.43%,降低了 7.36%。添加 Ru/HNO₃/ZSM-5 催化剂的提质油烃类达到了 39.75%,提高了 24.19%;酸类物质含量 2.28%,减少了 6.49%;酯类占比 5.15%,提高了 1.84%;含氧化合物含量则降至 41.40%,减少了 21.14%。催化提质将生物原油

中含氧化合物的氧以 H₂O 的形式脱除,同时通过氢解、氢化等反应将其中的含氧有机物(如酚、醇、醛、酮、酸等)转化为烃类物质,实现含氧量下降和烃类含量升高^[31]。

此外,经过催化提质反应的提质油中酯类物质含量提高而酸类物质明显减少,这与先前的研究结果一致^[32]。出现这种情况的原因可能是 ZSM-5 使生物原油中的烃类化合物发生了催化裂解,生成小分子不饱和烃,从而与醇和酚类化合物发生酯化反应,导致酯类化合物含量提高。催化剂促进醇与酸类化合物发生进一步酯化反应,从而生成酯类化合物,这也是提质油中酯类化合物含量显著提高的一个重要原因。因此,催化加氢提质反应提高了生物油热值,降低其腐蚀性,有效提高了生物油作为燃料的品质。

2.2.4 官能团分析

通过傅里叶红外光谱对提质后生物油的官能团进行分析,结果如图 5 所示。可以看出,在 650~900 cm⁻¹ 处出现的代表芳香类化合物的吸收峰,生物原油的峰值最大,高于空白对照组和添加 Ru/HNO₃/ZSM-5 催化剂的实验组提质油。这说明经过提质后生物油中芳香族化合物的含量减少。生物原油在 950~1 300 cm⁻¹ 存在明显 C—O 伸缩振动,这说明其中存在一定量的醇、酚、酯、醚等含氧化合物,而经过提质后的生物油该峰值明显变小。在 1 640~1 750 cm⁻¹ 处生物原油存在 C=O 伸缩振动峰,比加氢提质后提质油中的峰强度更加明显,说明生物原油中含有的有机酸、醛、酮等化合物也在提质过程中经过系列反应转化成其他物质^[33]。经过提质处理, Ru/HNO₃/ZSM-5 催化组在 2 800~3 000 cm⁻¹ 的 C—H 伸缩振动峰值最高,这表明生物油中的烷烃官能团含量显著提高^[34]。综上所述, Ru/HNO₃/ZSM-5 催化加氢提质后获得的提质油中含氧化合物含量相比生物原油和空白

对照组明显减少, 烷烃产物含量更高, 提质效果较好。

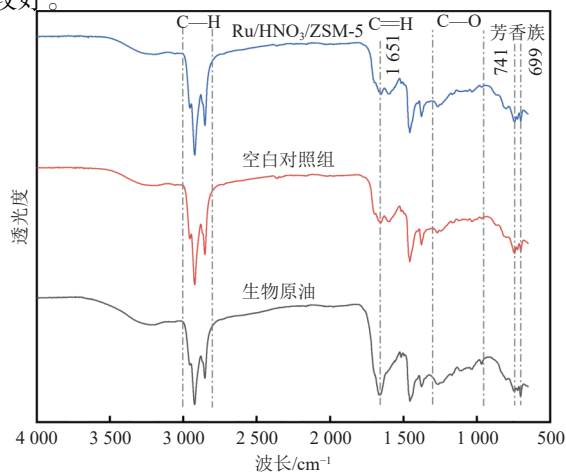


图 5 傅里叶红外光谱分析图谱

Fig. 5 FTIR analysis spectra

3 结 论

水热液化是实现城市污泥的高效处置和资源化利用的有效途径。然而, 获得的生物原油存在 C、H 含量较低, N、O、S 含量高的问题, 不利于运输和燃烧, 催化加氢提质是解决这一问题的有效手段。本研究探讨了硝酸和醋酸改性并分别负载 Ni 和 Ru 2 种金属对 ZSM-5 分子筛表面形貌和结构的影响, 并将其应用于生物原油催化加氢提质过程。

(1) 酸处理并负载金属使得 ZSM-5 颗粒能够紧密贴合且分散良好, 形成紧密的结构, 且表面活性位点增加、分散性优良, 具有良好的催化活性。酸处理造成的脱铝效应等可能导致部分孔道塌缩, 导致分子筛比表面积、孔径以及孔体积降低。

(2) 晶体物相分析结果表明 4 种催化剂仍保持 ZSM-5 分子筛的 MFI 拓扑结构, 且金属离子在分子筛上分散性良好。

(3) 将 4 种催化剂用于生物原油的催化加氢提质反应, 结果表明, 醋酸改性的 ZSM-5 分子筛具有更强的脱硫、脱氧性能, Ru 负载可改善分子筛脱硫效果, 负载 Ni 具有更强的脱氧效果。

(4) Ru/HNO₃/ZSM-5 催化剂可以获得 36.1% 的最高提质油产率, 具有最优加氢提质效果。生物油中含氧化合物、含硫化合物以及不饱和化合物含量均减少, 芳香族化合物的含量减少同时碳氢比提升明显, 烃类含量增多, 氧元素去除率更高。

本研究为城市污泥水热液化过程中生物原油的提质提供了一种有效的催化方法, 探明了不同的酸处理和金属负载条件对催化剂性能的影响特性, 可为城市污泥水热液化高效资源化处置提供一定的理论支撑。后续可进一步探究催化剂添加比例、反应温度、反应时间等关键操作条件对催化加氢提质的效果影响, 进一步优化生物原油提质的反应条件。此外, ZSM-5 分子筛应用于催化加氢反应时易积碳导致催化剂失活, 本文缺乏对催化剂寿命及稳定性的研究, 后续需要针对催化剂长期工作的稳定性、催化剂的失活及再生机制等方面开展实验研究。

参考文献 (References):

- [1] 江华平, 秦琪. 城市污泥处置与再利用关键技术及其应用分析[J]. 生态与资源, 2024(1): 5-7.
JIANG Huaping, QIN Qi. Key technologies and applications for urban sludge disposal and reuse[J]. Ecology and Resources, 2024(1): 5-7.
- [2] 任少辉, 姚学同, 余桥, 等. 城市污水污泥与生物质共气化资源化利用实证研究[J]. 中国给水排水, 2024, 40(22): 90-96.
REN Shaohui, YAO Xuetong, YU Qiao, et al. Demonstration study on co-gasification of sewage sludge and biomass for reclamation utilization[J]. China Water & Wastewater, 2024, 40(22): 90-96.
- [3] 刘统贵, 郑佩瑶, 徐东海, 等. 两段式城市污泥水热液化对生物原油中氮的影响特性[J]. 新能源进展, 2024, 12(6): 627-633.
LIU Tonggui, ZHENG Peiyao, XU Donghai, et al. Impact properties of two-stage sewage sludge hydrothermal liquefaction on nitrogen in biocrude[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2024, 12(6): 627-633.
- [4] WEI Ya, XU Donghai, XU Mingxin, et al. Hydrothermal liquefaction of municipal sludge and its products applications[J]. Science of the Total Environment, 2024, 908: 168177.
- [5] HAO Botian, XU Donghai, JIANG Guanyu, et al. Chemical reactions in the hydrothermal liquefaction of biomass and in the catalytic hydrogenation upgrading of biocrude[J]. Green Chemistry, 2021, 23(4): 1562-1583.
- [6] DJANDJA O S, YIN Linxin, WANG Zhicong, et al. From wastewater treatment to resources recovery through hydrothermal treatments of municipal sewage sludge: A critical review[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2021, 151: 101-127.
- [7] HARISANKAR S, VINU R. Comprehensive evaluation of municipal solid wastes and mixed feedstocks for commercial hydrothermal liquefaction in bio-refineries[J]. Fuel, 2023, 339: 127236.

- [8] 王俊皓. 梯级萃取生物油精细分割及其加氢精制研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2022: 2-5.
WANG Junhao. Study on fine separation of bio-oil by cascade extraction and its hydrotreating[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2022: 2-5.
- [9] CAO Sinuo, YAN Lei, YUAN Can, et al. Membrane emulsification enhanced co-cracking fossil-based heavy oil and bio-heavy oil[J]. *Fuel*, 2025, 388: 134440.
- [10] 唐应彪. 陶瓷膜过滤装置处理焦化含油废水的试验研究 [J]. *工业用水与废水*, 2022, 53(3): 23-26.
TANG Yingbiao. Experimental study on treatment of coking oily wastewater by ceramic membrane filtration device[J]. *Industrial Water & Wastewater*, 2022, 53(3): 23-26.
- [11] 牛淼森, 杨佳耀, 李尚, 等. 生物质热解制生物油及其提质研究现状 [J]. *生物质化学工程*, 2018, 52(5): 55-61.
NIU Miaomiao, YANG Jiayao, LI Shang, et al. Review on biomass pyrolysis for bio-oil and upgrading research[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2018, 52(5): 55-61.
- [12] 王智聪, 谢龙飞, 段培高. 微藻粗生物油催化加氢提质: 外加氢源影响 [J]. *洁净煤技术*, 2024, 30(3): 21-28.
WANG Zhicong, XIE Longfei, DUAN Peigao. Hydro-upgrading of crude algal bio-oil: Influence of external hydrogen sources[J]. *Clean Coal Technology*, 2024, 30(3): 21-28.
- [13] 张莹, 焦念明, 张凯伦, 等. ZSM-5 性能调控及其催化裂解石油轻组分研究进展 [J]. *应用化工*, 2022, 51(5): 1433-1438+1444.
ZHANG Ying, JIAO Nianming, ZHANG Kailun, et al. Research progress on modification of ZSM-5 and its catalytic performance in cracking of light components in petroleum[J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(5): 1433-1438+1444.
- [14] XU Donghai, LIN Guike, GUO Shuwei, et al. Catalytic hydrothermal liquefaction of algae and upgrading of biocrude: A critical review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 97: 103-118.
- [15] 周轩. 基于 Ni/ZSM-5 催化剂加氢制备地沟油基生物航煤的技术研究 [D]. 广汉: 中国民用航空飞行学院, 2023: 34-46.
ZHOU Xuan. Technical research on preparation of waste oil-based bio-jet fuel by hydrogenation with Ni/ZSM-5 catalyst[D]. Guanghan: Civil Aviation Flight University of China, 2023: 34-46.
- [16] 王琳. ZSM-5 分子筛的改性及其催化甲醇制芳烃反应性能研究 [D]. 延吉: 延边大学, 2022: 17.
WANG Lin. Modification of ZSM-5 zeolite and its performance in catalytic methanol to aromatic reaction[D]. Yanji: Yanbian University, 2022: 17.
- [17] 孙泽平, 武建兵, 李鹏, 等. 柠檬酸处理对 ZSM-5 分子筛甲缩醛气相羰基化性能的影响 [J]. *分子催化*, 2021, 35(1): 22-30.
SUN Zeping, WU Jianbing, LI Peng, et al. Effect of citric acid modification of ZSM-5 zeolite on vapor-phase dimethoxymethane carbonylation[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*, 2021, 35(1): 22-30.
- [18] 徐增益, 余金鹏, 李森, 等. 碱改性 ZSM-5 负载金属组分催化臭氧降解工业废水 [J]. *工业水处理*, 2021, 41(10): 109-113+118.
XU Zengyi, YU Jinpeng, LI Sen, et al. Catalytic ozonation degradation of industrial wastewater by alkaline modified ZSM-5 supported metal component[J]. *Industrial Water Treatment*, 2021, 41(10): 109-113+118.
- [19] 赵诚, 徐增益, 余金鹏. ZSM-5 负载双金属组分协同臭氧降解化工废水 [J]. *上海塑料*, 2022, 50(4): 1-7.
ZHAO Cheng, XU Zengyi, YU Jinpeng. Catalytic ozonation of chemical wastewater by ZSM-5 loaded bimetallic components[J]. *Shanghai Plastics*, 2022, 50(4): 1-7.
- [20] 周欢. 多级孔 ZSM-5 分子筛催化生物质热解制备芳烃研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2022: 17-179.
ZHOU Huan. Study on catalytic pyrolysis of biomass to aromatic over hierarchical ZSM-5 zeolite[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022: 17-19.
- [21] 郝博天, 刁云飞, 魏涯, 等. 城市污泥共水热液化高产生生物原油模型优化 [J]. *能源环境保护*, 2025, 39(2): 192-200.
HAO Botian, DIAO Yunfei, WEI Ya, et al. Model optimization for high-yield biocrude in co-hydrothermal liquefaction of municipal sludge[J]. *Energy Environmental Protection*, 2025, 39(2): 192-200.
- [22] 陈小迪. ZSM-5 的改性及其在甲醇制丙烯(MTP)反应中的研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2018: 28-29.
CHEN Xiaodi. Modification of ZSM-5 and its study on the reaction of methanol to propylene[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2018: 28-29.
- [23] 宋月芹, 胡伟, 陈雪琴, 等. 改性 ZSM-5 分子筛催化剂制备及正己烷催化裂解性能分析 [J]. *东北石油大学学报*, 2020, 44(5): 89-97+115+10.
SONG Yueqin, HU Wei, CHEN Xueqin, et al. Preparation of modified ZSM-5 zeolite catalyst and analysis of n hexane catalytic cracking performance[J]. *Journal of Northeast Petroleum University*, 2020, 44(5): 89-97+115+10.
- [24] 李志豪, 刘震, 汪宏星, 等. 酸处理 ZSM-5 分子筛催化异丙醇脱水反应性能 [J]. *当代化工研究*, 2022(24): 64-66.
LI Zhihao, LIU Zhen, WANG Hongxing, et al. Catalytic performance of acid-treated ZSM-5 molecular sieves for dehydration of isopropanol[J]. *Modern Chemical Research*, 2022(24): 64-66.
- [25] WANG Yuelun, ZHAO Weihua, YAN Xu, et al. The application of Ni and Zr modified ZSM-5 nanosheet in upgrading of lignite pyrolysis volatiles coupling with methanol to light aromatics[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2024, 180: 106543.
- [26] 关鑫. Co、Ni 负载 ZSM-5 对苯乙烯和甲苯氧化的催化性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨师范大学, 2021: 14-15.

- GUAN Xin. Catalytic performance of co and ni supported ZSM-5 for the oxidation of styrene and toluene[D]. Harbin: Harbin Normal University, 2021: 14–15.
- [27] 郭宇航. ZSM-5 催化剂酸性性质调控促进甲醇分步转化合成芳烃研究 [D]. 太原: 太原理工大学, 2021: 6–8.
- GUO Yuhang. Study on the control acidic properties of ZSM-5 catalyst for the improved step conversion of methanol to aromatics[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2021: 6–8.
- [28] 李晓雪, 牛晓坡, 王庆法. 级孔 Pt-Ni/ZSM-5 对木质素衍生物加氢脱氧性能研究 [J]. 化工学报, 2021, 72(5): 2626–2637.
- LI Xiaoxue, NIU Xiaopo, WANG Qingfa. Study on hydrodeoxygenation performance of hierarchical Pt-Ni/ZSM-5 for lignin derivatives[J]. CIESC Journal, 2021, 72(5): 2626–2637.
- [29] 石雨. ZSM-5 基复合材料的合成及其加氢脱硫性能研究 [D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2021: 9–10.
- SHI Yu. Synthesis of meso-microporous composite materials based on ZSM-5 and their catalytic performances for hydrodesulfurization[D]. Beijing: China University of Petroleum, Beijing, 2021: 9–10.
- [30] 张春飞. 级孔 ZSM-5 的合成及其催化植物油加氢脱氧研究 [D]. 天津: 天津大学, 2017: 5–6.
- ZHANG Chunfei. Synthesis of hierarchical ZSM-5 and its catalytic hydroconversion of vegetable oil to produce alternative fuel[D]. Tianjin: Tianjin University, 2017: 5–6.
- [31] 童乐, 张乐, 潘晖, 等. 生物油模型化合物加氢脱氧催化剂的研究进展 [J]. 林产化学与工业, 2021, 41(2): 130–140.
- TONG Le, ZHANG Le, PAN Hui, et al. Research progress of hydrodeoxygenation catalysts for bio-oil model compounds[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2021, 41(2): 130–140.
- [32] 王旭东. 大型海藻生物质水热液化及催化加氢提质研究 [D]. 镇江: 江苏大学, 2019: 39–51.
- WANG Xudong. Study on hydrothermal liquefaction and catalytic hydrogenation of large algae biomass[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2019: 39–51.
- [33] 刘春泽. 藻类催化水热液化制备生物油的研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2019: 114–116.
- LIU Chunze. The investigation of bio-oil preparation from catalytic hydrothermal liquefaction of algae[D]. Shanghai: East China Normal University, 2019: 114–116.
- [34] 盖超. 低脂微藻水热液化生物油实验研究与机理分析 [D]. 济南: 山东大学, 2014: 84–85.
- GAI Chao. A study on hydrothermal liquefaction of low-lipid microalgae to produce bio-crude oil through experimental investigation and mechanism Analysis[D]. Jinan: Shandong University, 2014: 84–85.