

金属改性 HZSM-5 催化快速热解木聚糖制备芳烃化合物

葛笑, 苟进胜

(北京林业大学, 北京 100083)

摘要: **目的** 研究金属改性 HZSM-5 制备的催化剂催化快速热解木聚糖对芳烃类化合物产率及选择性的影响规律。**方法** 采用硝酸盐 (Ni, Ga, Co, Cu 和 Ca) 通过离子交换法制备 M-ZSM-5 催化剂, 同时采用 X 射线衍射 (XRD)、程序升温脱附氨 (NH₃-TPD) 和吡啶红外 (Py-IR) 对催化剂进行表征分析, 使用热解气相色谱-质谱法 (Py-GC/MS) 催化热解木聚糖, 制备芳烃化合物。**结果** 使用改性后的催化剂显著提高了轻质芳烃产率及其选择性, 生物油产量及质量均得到了有效改善。其中当 Ga 负载量 (以质量分数计) 为 3% 时, 芳烃化合物相对产量最高 (91.52%), 单环芳烃相对产量也最高 (54.43%), 轻质芳烃的选择性也有所提高 (46.34%)。**结论** 金属负载后, 金属离子和 ZSM-5 产生了双催化效果, 提高了整体催化活性, 从而提高了芳烃产率及选择性。

关键词: 木聚糖; 催化热解; HZSM-5; 金属改性; 芳烃化合物

中图分类号: TQ35 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2021)21-0105-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2021.21.015

Catalytic Fast Pyrolysis of Xylan to Aromatic Compounds by Metal Modified HZSM-5

GE Xiao, GOU Jin-sheng

(Beijing Forestry University, Beijing 100083, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of fast pyrolysis of xylan catalyzed by metal modified HZSM-5 on the yield and selectivity of aromatic compounds. M-ZSM-5 catalyst was prepared with nitrates (Ni, Ga, Co, Cu and Ca) by ion exchange method. The catalyst was characterized by XRD, NH₃-TPD and Py-IR. Xylan was catalytically pyrolyzed by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry (Py-GC/MS) to prepare aromatic compounds. The yield and selectivity of light aromatics were significantly improved by the modified catalyst, and the yield and quality of bio oil were effectively increased. When the Ga loading was 3%, the relative production of aromatic compounds was the highest (91.52%), the relative production of MAHs was also the highest (54.43%), and the selectivity of light aromatics was also improved (46.34%). After the metal is loaded, the metal ion and ZSM-5 have a dual catalytic effect, which improves the catalytic activity, thereby improving the conversion and selectivity of aromatics.

KEY WORDS: xylan; catalytic pyrolysis; HZSM-5; metal modification; aromatic compounds

随着包装行业的快速发展,大量包装废弃物随之产生,对这些包装废弃物的合理处置及再回收利用成

为当前研究的热点^[1]。木质包装废弃物作为主要成分之一,具有很高的再利用价值,其高效转化利用是当

收稿日期: 2021-03-13

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金 (2021JD07); 国家自然科学基金 (21671021)

作者简介: 葛笑 (1994—), 女, 北京林业大学硕士生, 主攻生物质资源高效利用。

通信作者: 苟进胜 (1979—), 男, 博士, 北京林业大学副教授, 主要研究方向为新型包装材料、生物质能源和计算机技术在包装领域的应用。

前研究的重点。催化热解技术可将生物质材料直接转化为芳烃类石油化工产品,是一种极具发展潜力的技术^[2]。生物质经催化快速热解使挥发分析出,在催化剂活性位点上中间产物发生进一步反应,包括脱氧、脱羧基、脱羰基、异构化及芳构化等,从而生成芳烃类物质^[3-4]。轻质芳烃(BTX,包括苯、甲苯和二甲苯)是化工、能源、制药等行业的基础原材料,需求量巨大^[5]。半纤维素作为生物质三大组分之一,所占比例约25%~35%,不同植物种类的半纤维素结构也有所不同,木聚糖作为半纤维素的主要模型化合物受到广泛研究^[6-10]。催化剂是催化快速热解技术的灵魂,研究表明^[11-13],HZSM-5因具有良好的表面酸性和形状选择性而被证明是生产芳烃化合物非常有效的催化剂。HZSM-5的加入可改善生物油酸度高、不稳定、热值低等问题,有助于生物油品质的提升,但产量有所降低。为解决这一问题,Choi等^[14-15]研究了金属负载改性HZSM-5可以改善生物油产率降低的问题,研究表明,对芳烃化合物的选择性也有进一步的提高,因此为平衡生物油质量和产量,对HZSM-5进一步改性,制备出合适的催化剂前景非常广阔。通过金属改性分子筛,调整其孔道及酸性位点的分布是一个可行的方向^[16-17]。王嘉骏^[18]利用Fe, Co, Cu改性HZSM-5催化热解油菜秸秆,提高了轻质芳烃的产量,Co负载量为3%时,L酸增强,B酸减弱,催化提质后C₁₃以上的化合物生物油含量较低,C₆-C₉的产物相对较高。Cheng等^[19-20]对比研究了Ga-ZSM-5催化剂的不同制备方法对催化热解呋喃制备芳烃的影响,研究表明,相比直接合成法,离子交换和浸渍法提高了芳烃选择性,Ga取代了HZSM-5中的质子,使Ga-ZSM-5具有双功能催化特性,Ga加速了呋喃脱羰和烯烃芳构化的速率,而ZSM-5催化低聚等其他反应,改变了产物的选择性,对二甲苯的产率增加。Yang等^[21]采用双反应区石英反应器研究不同负载量的金属Fe改性HZSM-5催化热解半纤维素生产轻质烯烃和芳烃化合物的影响,当负载量(文中均以质量分数计)为3%时,获得了低碳烯烃(4.50%)和芳烃(6.77%)的最高碳产率。

文中以HZSM-5分子筛为载体,采用离子交换法负载Ni, Ga, Co, Cu和Ca等5种金属,研究金属改性对木聚糖催化快速热解制备芳烃的影响规律。

1 实验

1.1 材料

主要材料:木聚糖(CAS V900513),Sigma Aldrich有限公司;HZSM-5,硅铝比25,南开大学催化剂有限公司;Ni(NO₃)₂·6H₂O, Ga(NO₃)₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ca(NO₃)₂·4H₂O,分析纯,麦克林有限公司。

主要仪器:ZNCL-G,智能磁力搅拌器,郑州华特仪器设备有限公司;SVF-800,智能抽滤仪(带反吹功能),上海楚柏实验室设备有限公司;DHG-9240A,电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;SX2-4-10,马弗炉,上海右一仪器有限公司;EMPYREAN, X射线衍射仪,荷兰帕纳科公司;Quantachrome ChemBET Pulsar TPR/TPD,程序升温脱附仪,美国康塔仪器公司;PE Frontier,红外光谱仪配合原位真空吸附装置脱附系统,美国珀金埃尔默公司;EGA/PY-3030D,快速热解装置,日本Frontier公司;TRACE1310气相色谱仪,ISQ质谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司。

1.2 方法

1.2.1 催化剂制备

通过离子交换法制备负载型M-ZSM-5催化剂。将1g的HZSM-5放入一定浓度的硝酸盐水溶液中,通过计算称取金属离子质量占催化剂质量分别为1%,3%和10%的硝酸盐金属离子化合物,使用磁力搅拌器在80℃下搅拌8h进行离子交换,然后过滤悬浮液,并在抽滤仪上使用去离子水进行多次洗涤,除去剩余的金属盐。在烘箱温度为120℃条件下干燥12h后,将M-ZSM-5粉末放于马弗炉从室温加热至550℃煅烧6h,之后取出,密封储存备用。

1.2.2 催化剂表征

采用EMPYREAN型X射线衍射仪(XRD)对分子筛进行物相测定,Quantachrome ChemBET Pulsar TPR/TPD装置通过氨模式的程序升温脱附仪(NH₃-TPD)对分子筛进行酸度测定,NICOLET 6700型红外光谱仪(FT-IR)配合原位真空吸附系统装置脱附系统(Py-IR)对分子筛进行B酸和L酸的酸量及分布测试。

1.3 热解气相色谱-质谱法

采用FrontierEGA/PY3030D热裂解仪,TRACE1310气相色谱仪,ISQ质谱仪对木聚糖进行催化热解及产物分析试验。试验原料为2mg,催化剂与木聚糖以10:1配比。用设置为600℃的热解探针针对样品进行热解,并保持30s。色谱条件:色谱柱为DB-5(联苯(色谱柱的固定参数为5%)-聚甲基硅氧烷(色谱柱的固定参数为95%))弱极性石英毛细管柱(30m×0.25mm×0.25μm);进样口温度为250℃;分流比为100:1;载气模式为恒流;载气流速为1.0mL/min;在温度为40℃条件下恒温5min,然后以10℃/min的速率升温至280℃,恒温10min。质谱条件:离子源温度为230℃,传输线温度为280℃,电子电离(EI)控制在70eV,扫描方式为SCAN,扫描范围为45~550u。通过质谱与NIST数据库的比较,对热解组分进行鉴定,选择质量稳定的

化合物进行定量, 每个样品至少做 3 次平行试验。通过归一法计算各化合物组分的峰面积, 从而计算得到有机化合物的相对产率。

2 结果与分析

2.1 催化剂特性

不同金属改性 HZSM-5 催化剂的 XRD 图谱见图 1。由图 1 可知, 所有催化剂在 2θ 为 7.92° , 8.8° , 23.1° , 23.9° 和 24.4° 处显示出明显的 HZSM-5 催化剂结构特征衍射峰, 且 5 种负载催化剂的 XRD 图谱与原始 HZSM-5 图谱形状趋于一致, 这说明质量分数为 3% 的金属硝酸盐负载改性并未破坏 HZSM-5 分子筛的原始 MFI 结构, 同时没有出现其他晶体的特征衍射峰, 表明分子筛上负载物没有大颗粒的团聚, 分散得较为均匀。另外, 还可以看出改性的分子筛催化剂的 XRD 衍射峰图谱强度低于 HZSM-5, 这是由于金属的高度分散负载降低了结晶度。以往研究表明^[22], 在低角度 ($7^\circ\sim 10^\circ$) 之间的特征峰降低, 也表示负载金属成功进入催化剂的孔道内。XRD 衍射峰强度从高到低依次排序为 HZSM-5>Ca>Ni>Cu>Co>Ga, Ga-HZSM-5 分子筛的低角衍射峰强度最低, 表明 Ga 元素容易通过分子筛孔的内部^[23]。

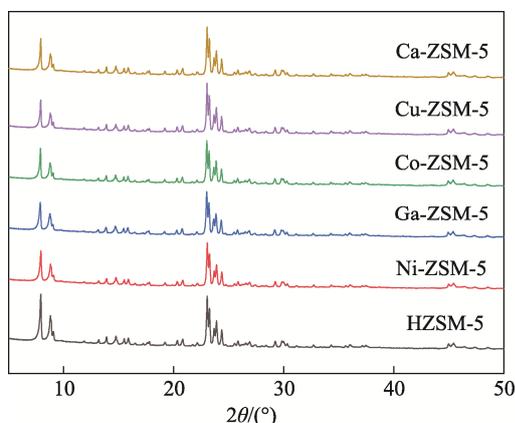


图 1 不同金属负载改性 HZSM-5 催化剂的 XRD 谱图
Fig.1 XRD spectra of HZSM-5 catalysts modified by different metals

不同金属改性 HZSM-5 催化剂的 NH₃-TPD 谱图见图 2。温度代表酸强度, 温度越高则酸性越强; 脱附峰面积大小代表酸量, 面积越大则酸量越多。由图 2 可知, HZSM-5 有 3 个脱附峰, 脱附峰中心分别在 175, 340, 460 °C 左右, 从脱附峰面积可以看出, 弱酸明显大于强酸, 其中弱酸主要由非骨架的 L 酸和弱的 B 酸中心产生, 即分子筛表面的硅羟基 (Si-OH)。高温区的峰归功于强 B 酸中心^[10, 24-26], 即 Si-OH-Al 结构, 与骨架铝含量密切相关^[27-29]。金属改性后, 除 Ga 和 Cu 外, 整体酸度增大, 同时谱图上主要有 2

个脱附峰, 低温区的脱附峰拉宽, 峰面积变大, 高温区的脱附峰有所降低, 表明与金属氧化物区域相关的新酸位点被创建。研究表明^[30], 金属离子与分子筛的强 B 酸中心反应造成了强 B 酸数目下降, 特别是 Ga 负载体系, 其总酸量有所下降, 表明 Ga 可能大量进入 HZSM-5 分子筛的内部孔道与 B 酸位发生反应, 与 XRD 谱图表征结果相一致。同时, 催化剂表面的酸强度和酸性位的总量对催化剂的积炭反应有重要影响, 催化剂表面高密度的强酸性位点会增加积炭的生成速率^[31]。

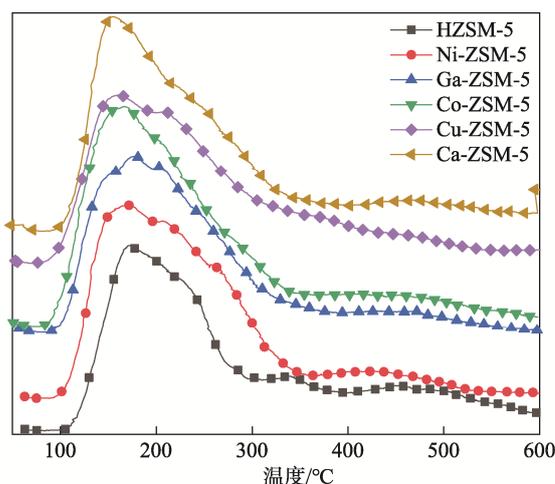


图 2 不同金属改性 HZSM-5 的催化剂 NH₃-TPD 谱图
Fig.2 NH₃-TPD spectra of HZSM-5 catalyst modified by different metals

不同金属改性 HZSM-5 的 Py-IR 酸分布及酸含量见表 1。吡啶吸附红外光谱法的优势在于可以将 B 酸和 L 酸有效区分开, 1540 cm^{-1} 处的峰位代表 B 酸位吡啶吸附峰, 表示与酸性羟基有关的 B 酸中心, 1450 cm^{-1} 处的峰代表 L 酸位吡啶吸附峰, 表示由配位 Al 等产生的 L 酸中心。不同催化剂分别在 200, 300, 400 °C 条件下脱气, 200 °C 对应分子筛总酸量, 300 °C 对应中强酸, 400 °C 对应强酸位。酸性位点是 HZSM-5 固体酸催化反应的核心, 分子筛微孔内部的 B 酸位被认为是芳构化的主要活性位点, 其强度反映了分子筛对于芳烃类产物的催化活性^[32]; L 酸性位点有利于有机大分子的裂解, 从而实现热解蒸汽的重整^[33]。如果沸石的酸度太强, 则会发生过多的焦油裂解, 导致气体产量的增加和焦炭的形成^[34]。金属改性对 HZSM-5 表面的酸性分布造成了不同程度和类型的影响, 影响幅度和影响趋势因元素种类而异, 为了进一步对分子筛酸量进行定量分析, 文中对红外谱图的面积进行了积分运算^[35], 见表 1。金属 Ga 改性的催化剂强 B 酸浓度的降低更为明显, 则表明金属物种与酸性桥连羟基 (Si-OH-Al) 之间也存在离子交换现象, 即与先前的文献结果一致^[25, 30, 36]。通常质子沸石中的 L 酸位点可归因于骨架外的 Al 和部分配位的 Al 原子 (结构

表1 不同金属改性 HZSM-5 的催化剂 Py-IR 酸分布及浓度
Tab.1 Py-IR acid distribution and concentration of HZSM-5 catalyst modified by different metals

样品	酸浓度/(mmol·g ⁻¹)						B+L*	B/L*
	B 酸 (1540 cm ⁻¹)			L 酸 (1450 cm ⁻¹)				
	200 °C	300°C	400 °C	200 °C	300°C	400°C		
HZSM-5	0.192	0.092	0.019	0.113	0.072	0.040	0.305	1.701
Ni-ZSM-5	0.154	0.067	0.023	0.177	0.076	0.037	0.330	0.870
Ga-ZSM-5	0.161	0.046	0.010	0.063	0.015	0.042	0.224	2.556
Co-ZSM-5	0.091	0.033	0.057	0.078	0.037	0.015	0.169	1.169
Cu-ZSM-5	0.062	0.041	0.045	0.102	0.060	0.028	0.164	0.608
Ca-ZSM-5	0.141	0.100	0.067	0.039	0.029	0.017	0.180	3.609

注：*表示 200 °C 计算值；B+L 表示 2 种酸浓度和；B/L 表示 2 种酸浓度的比值

缺陷)。综上所述，金属离子的引入引起了新的 L 酸的产生，因此，包含金属氧化物的样品中 L 的总浓度将取决于来自沸石载体的配位不饱和 Al³⁺离子的含量，以及所负载金属的含量^[37]。

综合 NH₃-TPD 和吡啶红外的分析，金属 Ga 改性的催化剂，总酸量略有减小，B 酸酸量降低，B 酸酸强度也有所下降，强 L 酸酸量略增加，但主要催化活性位点的 B 酸含量依然较高，这些现象和已有的研究是一致的^[38-40]。Ni 改性后，整体酸度减小，B 酸减少，L 酸增多，Ni 分子较小，更多的 Ni 离子进入到分子筛内部，NiO 分散在分子筛内部，调整了酸性位点的分布。经 Cu 改性的催化剂，整体酸性降低，尤其是 B 酸位点，表明 Cu²⁺可能大量进入分子筛的内部孔，导致部分堵塞，并占据了酸性位点。Ca 改性的催化剂，总酸量减少，尤其是 L 酸，说明 Ca 形成的氧化物 CaO 主要占据了 L 酸性位点，且 CaO 属于碱性氧化物，因此改性催化剂的总酸量减少。

2.2 不同金属种类改性 HZSM-5 对芳烃化物的产率及选择性的影响

不同金属改性 HZSM-5 催化热解木聚糖的产物分布特性见图 3a，包括单环芳烃、多环芳烃、含氧化合物、脂肪环烃、链烃及其他物质，单环芳烃产率最高，其次是多环芳烃；各单环芳烃物质产量分布见图 3b，包括苯、甲苯、对二甲苯、乙苯、1-乙基-4-甲基苯等，其中甲苯含量最高，其次是对二甲苯和苯。由图 3a 可知，经金属改性后，生物油的产量和质量均得到调整，提高了芳烃化物的产率，含氧化合物相对产量减少，各产物占总产物的相对含量均在 5% 以下，下降了约 10%。由于更多的含氧中间体在催化剂的作用下发生了脱羧、脱羰基反应，使得含氧化合物的含量减少，从而使生物油酸度提高，热值升高，稳定性增加，达到了改善生物油质量的目标^[14]。单环芳烃相对产量排序为 Ga>Ca>Co>Ni>HZSM-5>Cu，

其中金属 Ga 改性的催化效果最好，单环芳烃相对产量达到 54.43%，总芳烃产量达到 91.52%。通过离子交换法使 Ga 主要以氧化镓的形式分散在分子筛的外表面或孔道中，且处于非骨架位，氧化镓是脱氢活性中心可提供芳构化活性，而载体分子筛上的骨架 Al 提供了强酸中心，金属中心与酸中心协同作用，构成双功能催化剂，共同促进芳构化反应^[19]。其次是金属 Ca 负载改性，生成 CaO 化合物，酸首先通过 CaO 脱氧成酮，然后在 HZSM-5 上将酮芳构化。实现脱氧效果，得到更多芳烃化合物，从而提高生物油质量^[41]。

分子筛催化剂的另一大优势是择形催化，芳烃物质的选择性也是判断催化剂效果的一个重要标准，目标产物产率越高，选择性越高，催化效果越好。不同金属改性 HZSM-5 催化剂后芳烃化物的选择性分布情况见表 2。由表 2 可知，不同金属改性的催化效果有所不同，BTX 的选择性参数（选择性参数指在所有产物中，某一产物的相对产量占相应总产物相对产量的比例）排序为：Ni > Ga > Ca > Co > Cu > H，均在 40% 以上，Ni 改性后甚至达到了 54.04%，较未改性的提高了 13.04%，其次是 Ga 达到了 46.34%，提高了 5.26%。轻质芳烃的选择性得到提高，说明金属氧化物的负载提升了催化剂的脱羰基和芳构化能力，与分子筛 HZSM-5 自身所具备的齐聚反应能力相耦合，从而提高了单环芳烃的选择性。研究表明，Ni 金属的负载使脱氢作用增强，NiO 可以促进氢转移反应，通过沸石酸中心上的碳中间体增加饱和烃的生成，因此对单环芳烃选择性提高有促进作用。Ga 的加入可以同时促进脱羧反应和烯烃的环化反应，降低积碳率，抑制中间产物的裂解，促进芳构化反应的进行。结合芳烃类产物的总相对产率，金属 Ga 改性的产物中总芳烃及单环芳烃相对产量均有所提高，各单环物质选择性也有所提高，生物油质量改善效果更佳。萘是多环芳烃中含量最多的化合物，主要来自单环芳烃的降解与重组，因此应尽量避免发生二次反应，尽快使单环芳烃物质析出^[9, 23]。

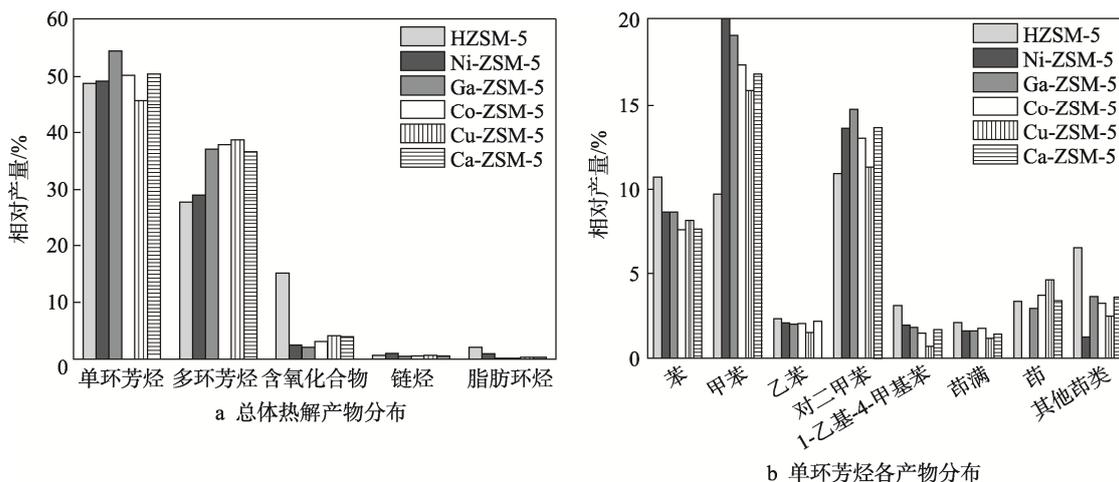


图 3 金属改性催化热解木聚糖各产物分布情况
Fig.3 Distribution of products of pyrolysis of xylan by catalyst modified by metal

表 2 不同金属改性 HZSM-5 分子筛催化快速热解木聚糖芳烃类产品选择性
Tab.2 Selectivity of aromatic hydrocarbon products from xylan catalyzed by different metal modified HZSM-5 molecular sieves

催化剂	单环芳烃各物质的选择性参数/%					萘	1-甲基萘	其他多环芳烃
	苯	甲苯	对二甲苯	其他烷基苯	茚类			
HZSM-5	14.04	12.73	14.31	11.20	11.58	10.51	11.72	13.90
Ni-ZSM-5	10.99	25.67	17.38	5.16	3.69	17.94	12.09	7.08
Ga-ZSM-5	9.42	20.84	16.08	4.19	8.94	15.59	12.64	12.30
Co-ZSM-5	8.60	19.71	14.78	4.00	9.90	18.30	12.62	12.09
Cu-ZSM-5	9.61	18.76	13.38	2.62	9.79	22.74	15.68	7.43
Ca-ZSM-5	8.72	19.34	15.67	4.44	9.67	16.96	13.01	12.14

注：热解条件（催化剂与进料比为 10，反应温度为 600 °C，升温速率为 20 °C/ms，热解时间为 30 s，金属负载量为 3%，HZSM-5 硅铝比 25）

2.3 金属不同负载量改性 HZSM-5 对芳烃化合物的产率及选择性的影响

金属 Ga 改性 HZSM-5 在不同负载量（1%、3%、10%）条件下催化热解木聚糖产物的分布情况见图 4a，各单环芳烃物质的相对产量分布见图 4b。随着 Ga 负载量增加，芳烃总收率先上升后下降，其中单环芳烃和多环芳烃产率也分别呈现先上升后下降的趋势。较未改性的 HZSM-5 催化剂，Ga 负载量为 3% 时，芳烃总产率和单环芳烃收率皆为最高，含氧化合物的产量极少，仅为 3% 左右，降低了约 13%。负载量为 10% 时，大量金属离子进入催化剂孔内，堵塞孔道，减少有效酸性位点，使催化活性降低，导致芳烃产率降低，含氧化合物产量增加。由图 4b 可知，轻质芳烃（苯、甲苯和二甲苯）相对产量占比较多，证明金属 Ga 负载改性的整体催化效果较好。随着负载量的增多，苯及甲苯随着负载量的增加而逐渐降低，对二甲苯先升后降。当 Ga 负载量为 1% 时，苯及甲

苯的相对产率较高，BTX 相对产量达到 41.18%；负载量为 3% 时，BTX 相对产量为 42.41%；10% 负载量时，苯及甲苯相对产量较低，生成了更多大分子单环产物，如 1-乙基-4 甲基苯及茚类物质。随着镓负载量的增多，B 酸含量减少，L 酸增加，芳构化是 B 酸和 L 酸反应的协同催化作用，研究表明^[14, 42]，过高或过低的 B/L 质量比均不利于提高芳烃收率，因此负载量为 3% 时催化效果较好。

Ga 金属不同负载量（1%、3%、10%）对芳烃选择性的影响见表 3。由表 3 可知，Ga 的负载明显提高了芳烃的选择性。负载量为 1% 时，甲苯的选择性有明显提升，多环芳烃中萘的选择性也有提高；负载量为 3% 时，甲苯和二甲苯的选择性均有所提高，多环芳烃中萘和 1-甲基萘的选择性也均有所提高；负载量为 10% 时，苯选择性降低，甲苯和对二甲苯的选择性提高，茚类产物提高较多。经研究表明^[1-2]，苯是由二甲苯脱甲基生成甲苯，再经脱甲基生成的。随着金属负载量的增多，大量粒子进入催化剂孔径内部，阻

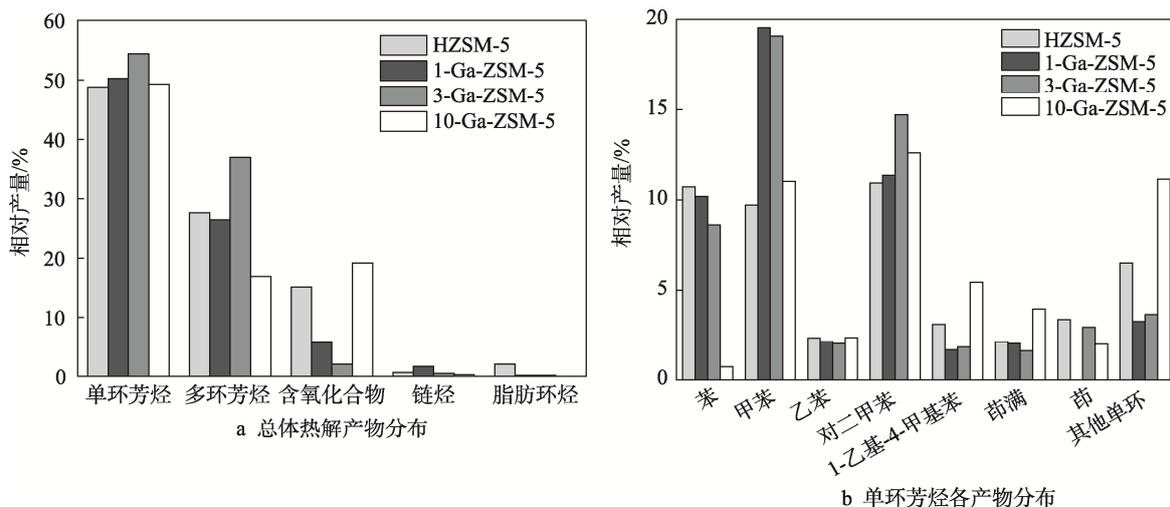


图4 Ga 不同负载量催化热解木聚糖各产物分布
Fig.4 Distribution of products from xylan pyrolysis under different Ga loading

表3 金属不同负载量改性 HSM-5 分子筛催化快速热解木聚糖芳烃类产品选择性
Tab.3 Selectivity of aromatic hydrocarbon products from xylan catalyzed by HSM-5 molecular sieves modified with different metal loadings

催化剂	单环芳烃各物质的选择性参数/%					萘	1-甲基萘	其他多环
	苯	甲苯	对二甲苯	其他烷基苯	茚类			
HZSM-5	14.04	12.73	14.31	11.20	11.58	10.51	11.72	13.90
1-Ga-ZSM-5	13.33	25.54	14.93	7.81	3.91	23.83	8.16	2.50
3-Ga-ZSM-5	9.42	20.84	16.08	4.19	8.94	15.59	12.64	12.30
10-Ga-ZSM-5	1.09	16.66	19.12	16.26	21.09	8.19	7.21	10.12

注：热解条件（催化剂与进料比为 10，反应温度为 600 °C，升温速率为 20 °C/ms，热解时间为 30 s，金属负载量为 3%，HZSM-5 硅铝比 25）

塞通道，可能导致大分子对二甲苯不能进入分子筛内部，因此苯选择性产生较少，同时也阻止了单环芳烃向多环芳烃转化途径，减弱了芳构化进程中的聚合反应，从而使多环芳烃产量变少。

3 结语

研究了不同金属种类及负载量改性 HZSM-5 催化剂催化热解木聚糖制备芳烃化合物的机理。金属 Ga 和 Ca 改性 HZSM-5 的催化剂催化热解木聚糖得到的芳烃化合物，相对产量及选择性均优于 HZSM-5。单环芳烃相对产率分别达到 54.61%和 50.38%，均高于 HZSM-5 的 48.80%；对 BTX 的选择性分别达到 46.34%和 43.73%，也均高于 HZSM-5 的 41.08%。金属改性后的催化剂对 BTX 的选择性均有所提高；其中金属 Ni 改性后，对 BTX 的选择性最高，达到了 54.04%，但芳烃化合物的相对产量几乎未得到提高。随着金属负载量的增加，单环芳烃的相对产量先增加后下降，BTX 的选择性一直呈下降趋势。综上所述，Ga 负载量为 3%时，催化效果最好，生物油的质量得

到有效改善，单环芳烃的相对产量得到提升，BTX 选择性产生的比例增大。

参考文献：

[1] 苟进胜, 常建民. 胶黏剂对木质包装材料快速热解特性的影响[J]. 包装工程, 2015, 36(23): 62—66.
GOU Jin-sheng, CHANG Jian-min. Effect of Adhesive on Fast Pyrolysis Characteristics of Wood Packaging Materials[J]. Packaging Engineering, 2015, 36(23): 62—66.

[2] REZAEI P S, SHAFAGHAT H, DAUD W M A W. Production of Green Aromatics and Olefins by Catalytic Cracking of Oxygenate Compounds Derived from Biomass Pyrolysis: A Review[J]. Applied Catalysis A: General, 2014(469): 490—511.

[3] MORTENSEN P M, GRUNWALDT J D, JENSEN P A, et al. A Review of Catalytic Upgrading of Bio-oil to Engine Fuels[J]. Applied Catalysis A: General, 2011, 407(1): 1—19.

[4] AI-SABAWI M, CHEN Jin-wen, NG S. Fluid Catalytic

- Cracking of Biomass-Derived Oils and Their Blends with Petroleum Feedstocks: a Review[J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(9): 5355—5372.
- [5] 李翔宇. 木质纤维素与塑料废弃物共催化热解, 制备芳烃和烯烃研究[D]. 北京: 清华大学, 2015: 6—15.
LI Xiang-yu. Preparation of Aromatics and Olefins by CO Catalytic Pyrolysis of Lignocellulose and Plastic Waste[D]. Beijing: Tsinghua University, 2015: 6—15.
- [6] ZHENG Yun-wu, TAO Lei, YANG Xiao-qin, et al. Comparative Study on Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis Upgrading of Biomass Model Compounds: Thermochemical Behaviors, Kinetics, and Aromatic Hydrocarbon Formation[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019, 92(5): 1348—1363.
- [7] 郑云武. 木质生物质催化热解重整制备芳烃化合物的研究[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2017: 20—70.
ZHENG Yun-wu. Catalytic Pyrolysis and Reforming of Lignocellulosic Biomass to Produce Aromatic Compounds[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2017: 20—70.
- [8] JAE J, TOMPSETT G A, FOSTER A J, et al. Investigation into the Shape Selectivity of Zeolite Catalysts for Biomass Conversion[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 279(2): 257—268.
- [9] 杨明法. 生物质催化热解制取高选择性低碳烯烃产物的机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018: 15—17.
YANG Ming-fa. Mechanism of Biomass Catalytic Pyrolysis to Produce High Selectivity Light Olefins[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2018: 15—17.
- [10] CARLSON T R, CHENG Y T, JAE J, et al. Production of Green Aromatics and Olefins by Catalytic Fast Pyrolysis of Wood Sawdust[J]. *Energy & Environmental Science*, 2011, 4(1): 145—161.
- [11] ILIOPOULOU E F, STEFANIDIS S D, KALOGIANNIS K G, et al. Catalytic Upgrading of Biomass Pyrolysis Vapors Using Transition Metal-Modified ZSM-5 Zeolite[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012(127): 281—290.
- [12] WILLIAMS P T, NUGRANAD N. Comparison of Products from the Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis of Rice Husks[J]. *Energy*, 2000, 25(6): 493—513.
- [13] YILDIZ G, PRONK M, DJOKIC M, et al. Validation of a New Set-Up for Continuous Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass Coupled with Vapour Phase Upgrading[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013(103): 343—351.
- [14] CHOI S J, PARK S H, JEON J K, et al. Catalytic Conversion of Particle Board Over Microporous catalysts[J]. *Renewable Energy*, 2013(54): 105—110.
- [15] ZHENG Yun-wu, WANG Fei, YANG Xiao-qin, et al. Study on Aromatics Production Via the Catalytic Pyrolysis Vapor Upgrading of Biomass using Metal-Loaded Modified H-ZSM-5[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017(126): 169—179.
- [16] TAO You-sheng, KANO H, ABRAMS L, et al. Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization and Applications[J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(3): 896—910.
- [17] 刘宁, 王丽红, 易维明. Ni/HZSM-5 催化热解玉米秸秆制取生物油的研究[J]. *山东理工大学学报(自然科学版)*, 2016, 30(5): 1—6.
LIU Ning, WANG Li-hong, YI Wei-ming. Study on Preparation of Bio Oil by Catalytic Pyrolysis of Corn Straw with Ni/HZSM-5[J]. *Journal of Shandong University of Science and Technology (NATURAL SCIENCE EDITION)*, 2016, 30(5): 1—6.
- [18] 王嘉骏. Fe, Co, Cu 改性 HZSM-5 催化热解制备生物油的试验研究[D]. 镇江: 江苏大学, 2017: 45—47.
WANG Jia-jun. Experimental Study on Preparation of Bio Oil by Catalytic Pyrolysis of Fe, Co, Cu Modified HZSM-5[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2017: 45—47.
- [19] CHENG Yu-ting, JAE J, SHI J, et al. Production of Renewable Aromatic Compounds by Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass with Bifunctional Ga/ZSM-5 Catalysts[J]. *Angewandte chemie*, 2012, 124(6): 1416—1419.
- [20] CHENG Yu-ting, WANG Zhuo-peng, GILBERT C J, et al. Production of P-xylene from Biomass by Catalytic Fast Pyrolysis Using ZSM-5 Catalysts with Reduced Pore Openings[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124(44): 11259—11262.
- [21] YANG Ming-fa, SHAO Jin-gai, YANG Hai-pin, et al. Catalytic Pyrolysis of Hemicellulose for the Production of Light Olefins and Aromatics Over Fe Modified ZSM-5 Catalysts[J]. *Cellulose*, 2019, 26(15): 8489—8500.
- [22] ZHANG Li-dong, GAO Jun-hua, HU Jin-xian, et al. Lanthanum Oxides-Improved Catalytic Performance of ZSM-5 in Toluene Alkylation with Methanol[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 130(3): 355—361.
- [23] USLAMIN E A, LUNA-MURILLO B, KOSINOV N, et al. Gallium-promoted HZSM-5 Zeolites as Efficient Catalysts for the Aromatization of Biomass-Derived Furans[J]. *Chemical Engineering Science*, 2019(198): 305—316.
- [24] WOOLERY G L, KUEHL H G, TIMKEN C H, et al. On the Nature of Framework Brønsted and Lewis Acid Sites in ZSM-5[J]. *Zeolites*, 1997, 19(4): 288—296.
- [25] FANCHIANG W L, LIN Y C. Catalytic Fast Pyrolysis of Furfural over HZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 Catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012(419): 102—110.
- [26] ZHU Xin-li, LOBNAN L L, MALLINSON R G, et al. Tailoring the Mesopore Structure of HZSM-5 to Control Product Distribution in the Conversion of Propan-

- al[J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 271(1): 88—98.
- [27] 乔健, 滕加伟, 肖景娴, 等. 不同硅铝比 HZSM-5 分子筛的甲醇制芳烃性能[J]. *化学反应工程与工艺*, 2013, 29(2): 147—151.
- QIAO Jian, TENG Jia-wei, XIAO Jing-xian, et al. Performance of HZSM-5 Molecular Sieves with Different Si/Al Ratios for Methanol to Aromatics[J]. *Chemical Reaction Engineering and Technology*, 2013, 29(2): 147—151.
- [28] SERRANO D P, GARCIA R A, VICENTE G, et al. Acidic and Catalytic Properties of Hierarchical Zeolites and Hybrid Ordered Mesoporous Materials Assembled from MFI Protozeolitic Units[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 279(2): 366—380.
- [29] GARCIA-MUNOZ R A, SERRANO D P, VICENTE G, et al. Remarkable Catalytic Properties of Hierarchical Zeolite-beta in Epoxide Rearrangement Reactions[J]. *Catalysis Today*, 2015(243): 141—152.
- [30] BARBOSA L, VAN S R A. Van Santen. Theoretical Study of the Enhanced Brønsted Acidity of Zn²⁺-Exchanged Zeolites[J]. *Catalysis Letters*, 1999, 63(1): 97—106.
- [31] 时宇. 生物质热解催化剂失活的研究进展[J]. *工业催化*, 2020, 28(9): 1—7.
- SHI Yu. Research Progress on Deactivation of Biomass Pyrolysis Catalysts[J]. *Industrial Catalysis*, 2020, 28(9): 1—7.
- [32] 周国强. 改性 ZSM-5 分子筛催化热解生物质研究[D]. 北京: 清华大学, 2014: 35—36.
- ZHOU Guo-qiang. Catalytic Pyrolysis of Biomass over Modified ZSM-5 Zeolite[D]. Beijing: Tsinghua University, 2014: 35—36.
- [33] STEFANIDIS S D, KARAKOULIA S A, KALOGIANNIS K G, et al. Natural Magnesium Oxide (MgO) Catalysts: a Cost-Effective Sustainable Alternative to Acid Zeolites for the in Situ Upgrading of Biomass Fast Pyrolysis Oil[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016(196): 155—173.
- [34] YANG Hai-ping, Yan Rong, CHEN Han-ping, et al. Characteristics of Hemicellulose, Cellulose and Lignin Pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86(12/13): 1781—1788.
- [35] EMEIS C A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1993, 141(2): 347—354.
- [36] VESES A, PUERTOLAS B, CALLEN M S, et al. Catalytic Upgrading of Biomass Derived Pyrolysis Vapors Over Metal-Loaded ZSM-5 Zeolites: Effect of Different Metal Cations on the Bio-Oil Final. Properties[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2015(209): 189—196.
- [37] HERNANDO H, MORENO I, FERMOSO J, et al. Biomass Catalytic Fast Pyrolysis Over Hierarchical ZSM-5 and Beta Zeolites Modified with Mg and Zn Oxides[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2017, 7(3): 289—304.
- [38] ZHAO Guo-liang, TENG Jia-wei, XIE Zai-ku, et al. Effect of Phosphorus on HZSM-5 Catalyst for C₄-Olefin Cracking Reactions to Produce Propylene[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 248(1): 29—37.
- [39] JANARDHAN H L, SHANBHAG G V, HALGERI A B. Halgeri Shape-Selective Catalysis by Phosphate Modified ZSM-5: Generation of New Acid Sites with Pore Narrowing[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014(471): 12—18.
- [40] BOTAS J A, SERRANO D P, GARCIA A, et al. Catalytic Conversion of Rapeseed Oil into Raw Chemicals and Fuels Over Ni- and Mo-Modified Nanocrystalline ZSM-5 Zeolite[J]. *Catalysis Today*, 2012, 195(1): 59—70.
- [41] DING Kuan, ZHONG Zhao-ping, WANG Jia, et al. Improving Hydrocarbon Yield from Catalytic Fast Co-Pyrolysis of Hemicellulose and Plastic in the Dual-Catalyst Bed of CaO and HZSM-5[J]. *Biorenewable Technology*, 2018(261): 86—92.
- [42] Bhan A, Nicholas Delgass W. Propane Aromatization Over HZSM-5 and Ga/HZSM-5 Catalysts[J]. *Catalysis Reviews*, 2008, 50(1): 19—151.