

## 玉米芯热解催化转化制备呋喃类化合物工艺优化

李文斌<sup>1</sup>, 郑云武<sup>1</sup>, 李水荣<sup>2</sup>, 卢 怡<sup>1</sup>, 朱泳峰<sup>2</sup>, 王继大<sup>1</sup>, 郑志锋<sup>2\*</sup>

(1. 林业生物质资源高效利用技术国家地方联合工程研究中心; 西南地区林业生物质资源高效利用国家林业和草原局重点实验室; 西南林业大学材料科学与工程学院, 昆明 650224; 2. 厦门市现代农业生物质高值化技术重点实验室; 福建省生物质高值化技术工程研究中心; 厦门大学能源学院, 厦门 361102)

**摘 要:** 为探索木质生物质气固非均相催化热解制备呋喃类化合物新途径, 该文以玉米芯为原料, 采用 MCM-41、活性炭(AC)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、HZSM-5 (Si/Al=38, 46, 80)、TiO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 为催化剂, 在玉米芯催化热解催化剂筛选的基础上, 采用响应曲面法对 MCM-41、AC 和 TiO<sub>2</sub> 催化热解玉米芯工艺条件进行优化, 研究催化剂对热解产物组成和呋喃产率的影响。结果表明, 较高比表面积的 MCM-41、AC 和 TiO<sub>2</sub> 催化剂可明显促进呋喃类化合物的生成, 呋喃类产率可分别达到 31.43%、28.78% 和 30.44%, 而 HZSM-5 系列催化剂最低; 单个因素影响顺序为催化剂>催化热解温度>原料与催化剂质量比; 催化剂类型和催化热解温度具有明显的交互作用; 当催化热解温度为 550 ℃、玉米芯与催化剂质量比为 1:1, 采用活性炭为催化剂时, 呋喃类化合物产率最高可达 35.30%。研究结果可以为基于气固催化反应的木质生物质催化热解制呋喃类化学品提供依据。

**关键词:** 热解; 催化; 生物质; 玉米芯; 呋喃类化合物; 催化剂筛选; 活性炭

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.17.031

中图分类号: TQ35

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2019)-17-0256-07

李文斌, 郑云武, 李水荣, 卢 怡, 朱泳峰, 王继大, 郑志锋. 玉米芯热解催化转化制备呋喃类化合物工艺优化[J]. 农业工程学报, 2019, 35(17): 256—262. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.17.031 <http://www.tcsae.org>

Li Wenbin, Zheng Yunwu, Li Shuirong, Lu Yi, Zhu Yongfeng, Wang Jida, Zheng Zhifeng. Optimization of process for preparation of furan compounds by pyrolysis catalytic conversion of corncob[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(17): 256—262. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.17.031 <http://www.tcsae.org>

## 0 引言

生物质储量大、易获得, 可替代化石能源使用, 具有广阔的应用前景。通过热分解手段获得的未经精制的生物油是一种及其复杂的有机混合物, 具有高含氧量、高含水率(20%~40%)和高氧化性等特性<sup>[1]</sup>, 且性质不稳定, 黏稠, 酸性(pH 值=2~4)、腐蚀性和吸湿性均较强, 限制了其直接利用<sup>[2]</sup>。因此, 需对生物油进行精制, 以获得使用要求的燃料油或高附加值化学品。

呋喃类化合物(以下简称呋喃, Furans)被称为石化产品和可再生木质生物质资源之间的纽带<sup>[3]</sup>, 一般通过木质生物质水解-脱水获得, 很少通过催化热解方法获得。其中, 水解-脱水催化剂一般采用有机/无机酸<sup>[4-5]</sup>、酸性盐溶液<sup>[6-7]</sup>等均相催化剂, 呋喃产率较高, 但存在催化剂回收难、水污染等问题。为此, 近些年非均相催化剂催化木质生物质热解制备芳烃等化学品开始受到重

点研究。其中, HZSM-5 分子筛催化剂在木质生物质催化热解、提高热解产物品质及促进芳烃类化合物生成中得到广泛的应用<sup>[8-10]</sup>, 本课题也开展了一些研究工作<sup>[11-16]</sup>, 但呋喃生成很少。Kaldstrom 等<sup>[17]</sup>在固定床反应器上采用 MCM-41 催化热解左旋葡萄糖的研究发现, 其生物油中的主要组分是以糠醛为主的含氧化合物。因此, 木质生物质催化热解制备呋喃需要采用其他更适合的催化剂。

本研究采用固定床反应器对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MCM-41、活性炭 AC、HZSM-5 (硅铝比 Si/Al 分别为 38、46、80)、TiO<sub>2</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 等催化剂进行筛选, 研究其对玉米芯催化热解制备呋喃选择性的影响, 并采用响应面法对 MCM-41、AC 和 TiO<sub>2</sub> 催化剂催化玉米芯热解制备呋喃进行工艺优化, 以期为基于气固催化反应的木质生物质催化热解制备高附加值化学品提供依据, 为呋喃制备提供一条新途径。

## 1 材料与方法

## 1.1 试验材料

玉米芯, 2018 年 9 月采集于云南省昆明市。玉米芯经风干后粉碎过筛, 取粒径尺寸 0.075~0.180 mm 之间的粉末并置于(105±2)℃烘箱中干燥 24 h, 密封储存备用。玉米芯元素与工业分析组成如表 1 所示。

收稿日期: 2019-05-04 修订日期: 2019-08-27

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(31670599)资助; 云南省新能源重大科技专项(2015ZB001); 厦门大学闽江学者特聘教授科研启动基金。

作者简介: 李文斌, 研究方向为生物质催化热解制备化学品。

E-mail: allenwb@yeah.net

\*通信作者: 郑志锋, 教授、博士生导师, 研究方向为生物质能源与材料、储能。E-mail: zhifeng.zheng@xmu.edu.cn

表 1 玉米芯的元素分析和工业分析

元素分析 Ultimate analysis		工业分析 Proximate analysis	
元素 Ultimate	质量百分比 Percentage of mass/%	组成 Components	质量百分比 Percentage of mass/%
C	39.99	水分 Moisture	7.0
H	5.37	挥发分 Volatile	74.2
N	0.53	固定碳 Fixed carbon	15.0
O*	49.31	灰分 Ash	4.8

注：\*：差减法  $O(\%)=100-C-H-N-Ash$ 。

Note: \*: Calculated by minusing.

本文采用的催化剂  $Al_2O_3$ ，麦克林公司（中国）；MCM-41、HZSM-5（硅铝比 Si/Al 分别为 38、46、80），南开大学催化剂有限公司；AC，巩义嵩山滤材活性炭厂； $TiO_2$ ，阿拉丁公司（中国）； $ZrO_2$ ，北京百灵威科技有限公司；甲醇，天津志远化学有限公司（分析纯）。所有催化剂均在  $500^\circ C$  下煅烧 5 h，自然冷却后用于热解催化试验。

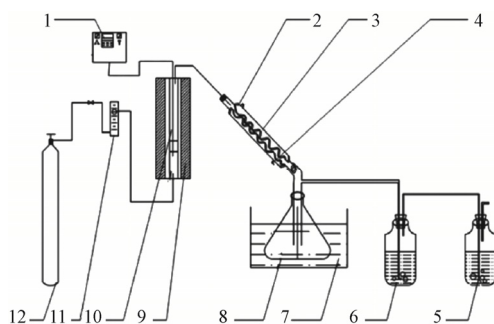
## 1.2 试验方法

### 1.2.1 催化剂的表征

比表面积采用 ASAP 2020 PLUS HD88 型比表面积及孔径分析仪（Micromeritics，美国），比表面积采用 BET（Brunauer-Emmett-Teller）方程进行线性回归，外表面积由 t-plot 方法计算得出，孔径分布由 BJH（Barrett-Joyner-Halenda）方法测定。

### 1.2.2 玉米芯催化热解

固定床热解试验装置由程序升温控制，如图 1 所示。不锈钢反应管样品放置分为热解段和催化段两部分，自下而上依次放入绝干玻璃纤维、玉米芯粉、玻璃纤维和催化剂（其中，玉米芯原料与催化剂质量比为 2:1），以  $210^\circ C/min$  升温速率升到  $500^\circ C$  并保持 30 min 进行催化热解，产物经氮气吹扫、冷凝收集，并用甲醇溶解稀释后经 GC/MS 检测。



1. 温控装置 2. 出水口 3. 冷凝管 4. 进水口 5-6. 尾气吸收瓶 7. 冰水池  
8. 收集瓶 9. 电炉 10. 热解反应器 11. 气体流量计 12. 氮气罐  
1. Temperature controller 2. Outlet 3. Condenser 4. Inlet 5-6. Tail gas absorber  
7. Ice water pool 8. Collection bottle 9. Electric furnace 10. Pyrolysis reactor 11. Gas flow meter 12.  $N_2$  cylinder

图 1 固定床催化热解反应装置<sup>[16]</sup>

Fig. 1 Catalytic pyrolysis device of fixed bed

### 1.2.3 产物组成分析

采用 GCMS-QP2020 气相色谱-质谱联用仪（日本 SHIMADZU 公司）对生物油进行分析。以高纯氮气作为载气，载气流量为  $3.0\text{ mL/min}$ ；采用分流模式且分流比为 60:1；进样口温度为  $230^\circ C$ 。色谱柱为 Rxi-5

（ $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ），柱箱内程序升温为： $50^\circ C$  保持 2 min 后以  $5^\circ C/min$  升高至  $260^\circ C$ 。质谱仪采用电子轰击离子源（electron bombardment ion source，简称 EI），离子源温度为  $230^\circ C$ ，电子能量为  $70\text{ eV}$ 。质谱采集范围为  $m/z$ ：45~500 之间，利用软件自带的 NIST14 谱库对样品进行分析，采用面积归一化法（相对峰面积，%）计算化合物产率（产品产率）<sup>[9,14-15]</sup>。

### 1.2.4 响应面优化设计

以本课题组之前的研究结果<sup>[11-16]</sup>以及本试验中玉米芯催化热解生物油中呋喃产率的催化剂筛选试验结果作为参考，根据 Box-Behnken 试验设计原理<sup>[18]</sup>，选择催化热解温度、催化剂类型和原料与催化剂质量比 3 个因素为自变量，分别以  $x_1$ 、 $x_2$  和  $x_3$  表示，按方程  $X_i = \frac{(x_i - x_0)}{\Delta x}$  对自变量进行编码<sup>[19]</sup>。试验因素及水平选取如表 2 所示。

表 2 中心组合设计因素与水平

水平 Levels	因素 Factors		
	催化热解温度 Catalytic pyrolysis temperature $x_1/^\circ C$	催化剂类型 Type of catalysts $x_2$	原料与催化剂质量比 Mass ratio of material to catalyst $x_3$
-1	450	AC	1:2
0	500	$TiO_2$	1:1
1	550	MCM-41	2:1

## 2 结果与分析

### 2.1 催化剂的筛选

#### 2.1.1 催化剂比表面积与孔径分析

对于气-固相（非均相）催化反应而言，催化剂表面是其反应进行的场所。一般而言，比表面积越大，反应过程中分子之间接触更完全，原子利用率会更高，催化活性也就越好。一些表面均匀的催化剂，其活性与表面积成比例<sup>[20]</sup>。表 3 为催化剂的比表面积与孔径特性，由此可知，MCM-41 比表面积最大，活性炭（activated carbon，AC）次之，HZSM-5 系列再次之，而金属氧化物（ $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$  和  $TiO_2$ ）的比表面积最小。从平均孔径来看，所选催化剂均在 3~16 nm 之间，均为介孔催化剂（2~50 nm 之间）。

表 3 不同催化剂的比表面积、孔径特性

Table 3 Surface area and pore characteristics of different catalyst

样品 Samples	比表面积 Surface area / $(m^2\cdot g^{-1})$	外表面积 External surface / $(m^2\cdot g^{-1})$	累积孔容 Total volume / $(cm^3\cdot g^{-1})$	平均孔径 Average pore size / nm
$Al_2O_3$	162.15	186.07	0.281 5	4.92
MCM-41	1 094.33	1 121.16	1.120 1	3.04
Activated carbon (AC)	481.06	269.76	0.283 5	4.99
HZSM-5 (38)	316.77	151.82	0.217 9	5.68
HZSM-5 (46)	298.82	95.61	0.090 8	4.65
HZSM-5 (80)	313.35	215.24	0.155 7	4.50
$ZrO_2$	28.75	34.93	0.076 6	9.01
$TiO_2$	57.71	73.13	0.309 5	15.70

### 2.1.2 催化剂种类对呋喃产率的影响

采用  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、MCM-41、AC、HZSM-5、 $\text{ZrO}_2$  和  $\text{TiO}_2$  等催化剂, 在催化热解温度  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、玉米芯原料与催化剂质量比 2:1 条件下, 研究催化剂种类对玉米芯催化热解产物的影响, 其结果如图 2 所示。

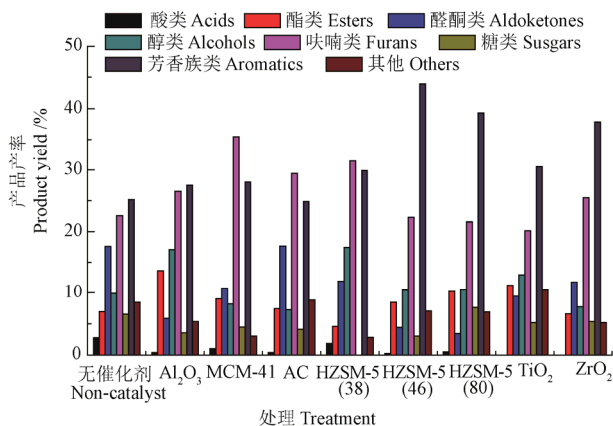


图 2 不同催化剂条件下玉米芯催化热解的产物分布

Fig. 2 Product distribution from catalytic pyrolysis of corncob under different catalysts

由图 2 可知, 玉米芯无催化剂作用下热解的产物主要为酸类、酯类、醛酮类、醇类、呋喃类、糖类和芳香族类化合物。但催化热解后, 其产物种类及其含量发生了明显变化。酸类化合物: 无催化剂作用下, 产物中酸类化合物含量占玉米芯热解组分的 2.79%, 主要为丁氧乙酸 (1.2%), 主要来自于半纤维素的热解<sup>[21]</sup>。而在催化剂作用下, 热解产物的小分子酸发生了二次裂解, 脱羧生成  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  等气体产物, 脱氧反应生成  $\text{H}_2\text{O}$  和醛酮化合物, 并可能促进酸类化合物发生缩合反应形成酯<sup>[16]</sup>。因此, 催化剂的加入大大降低了酸类化合物的产生, 尤其是加入 AC 和 HZSM-5 (80) 时, 产物中基本未检测到酸类化合物, MCM-41、 $\text{TiO}_2$  催化作用下酸类化合物也明显下降; 醛酮类化合物: 醛酮类化合物对生物油的化学稳定性影响大<sup>[22]</sup>。在无催化剂条件下, 产物中醛酮类化合物较高 (17.62%), 主要为 4-羟基-3-甲基苯乙酮 (8.65%) 和 1,2-环戊二酮 (2.64%), 主要来源于纤维素和半纤维素<sup>[21]</sup>。除  $\text{ZrO}_2$  外, 其他催化剂对醛酮类化合物的生成均有抑制作用。与无催化剂相比, AC、MCM-41 和  $\text{TiO}_2$  催化下醛酮类化合物含量分别下降了 5.83%、5.68%、6.80%, HZSM-5(46)、HZSM-5(38) 和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  分别下降了 14.16%、13.18% 和 11.73%。芳香族化合物: 木质生物质热解油的主要成分, 主要来源于木质素的裂解<sup>[23]</sup>。除  $\text{ZrO}_2$  外, 其他催化剂均促进了芳香族化合物的生成。其中, HZSM-5 系列催化剂能明显增加生物油中的芳烃含量, 降低氧含量, 这与本课题组前期研究结果<sup>[11-16]</sup>、俞宁等<sup>[24]</sup>一致。本研究中 HZSM-5(38) 最为明显, 其芳烃含量达到 44%, 其次为 HZSM-5(46) 和 AC (含量分别为 39.3% 和 37.82%); 呋喃类化合物: 一般认为是纤维素或半纤维素单体 (左旋葡萄糖或其他单糖碎片) 的脱水反应所形成<sup>[25-26]</sup>。除 HZSM-5 系列催化剂外, 其他催化剂均有利于呋喃类化合物的形成。其中, MCM-41 催化形成呋喃

类产物的能力最强 (31.43%), 其次是  $\text{TiO}_2$  (30.44%)、AC (28.78%) 和  $\text{ZrO}_2$  (27.5%), 这为玉米芯生物质催化热解制备高附加值呋喃类化合物提供了一种新方法。图 3 为催化剂种类对呋喃类组分选择性的影响。在相同的催化条件下, AC 催化的糠醛最大产率为 3.46%,  $\text{TiO}_2$  和 HZSM-5 系列催化剂均促进了糠醛的生成, 但效果并不明显; 其余催化剂抑制了糠醛的生成, 尤其是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和 MCM-41 催化下, 糠醛完全消失。同时, MCM-41 催化剂使得含量最高呋喃类化合物 2,3-2 氢-苯并呋喃从无催化剂时的 12.85% 降低到 0.62%, 但  $\text{ZrO}_2$  对其基本无影响。HZSM-5 系列催化剂对 2(5H)-呋喃酮的影响较小, 但随着 Si/Al 的增加, 呈抑制作用; 其余催化剂均促进了 2(5H)-呋喃酮的生成, 尤其是 MCM-41 作用下从 1.8% 增加到 7.25%。催化剂对 5-羟甲基糠醛基本无影响, 仅在  $\text{ZrO}_2$ 、HZSM-5(46) 和 HZSM-5(46) 催化作用下发现其含量分别从 0 增加到 1.08%、0.8% 和 0.76%。无法从玉米芯直接热解产生 5-甲基-2(3H)-呋喃酮, 但除  $\text{Al}_2\text{O}_3$  外, 其余催化剂均促进其生成, 产率较高的有 MCM-41、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、HZSM-5(38) 和 AC, 分别为 7.95%、3.97%、3.18%、3.2% 和 3.1%, 且 HZSM-5 的 Si/Al 越小, 越有利于 5-甲基-2(3H)-呋喃酮的生成。

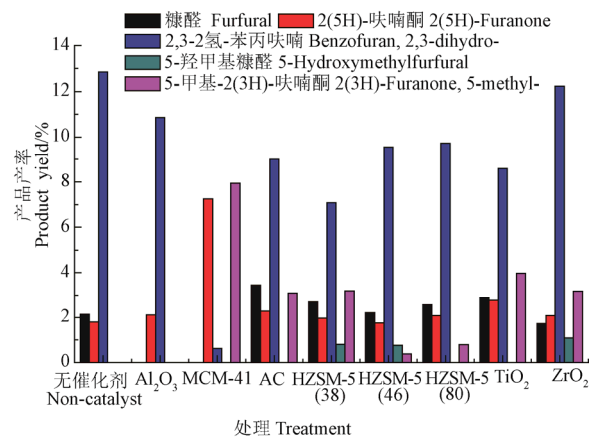


图 3 不同催化剂下呋喃类组分的变化趋势

Fig. 3 Trends of furan components under different catalysts

综上所述, 可知 MCM-41、AC、 $\text{TiO}_2$  共 3 种催化剂能较好地促进呋喃类化合物的生成, 后面的催化热解即采用此 3 种催化剂进行工艺优化。

## 2.2 催化热解工艺优化

### 2.2.1 响应面优化与数据分析

#### 1) 模型的建立与显著性检测

采用中心复合设计法 (CCD) 对玉米芯催化热解制备呋喃类化合物的工艺条件进行了优化, 考察了催化热解温度 ( $x_1$ )、催化剂类型 ( $x_2$ )、原料与催化剂质量比 ( $x_3$ ) 及其相互关系对呋喃产率的影响。共进行了 12 个因子试验和 5 个中心试验, 试验结果如表 4 所示。

利用 Design-Expert 8.0.6 软件对表 4 中的响应值与各因素进行回归分析, 得到呋喃产率的回归方程

$$Y = 30.57 + 0.94x_1 - 1.48x_2 - 0.88x_3 - 0.03x_1x_2 + 1.31x_1x_3 + 0.42x_2x_3 + 1.63x_1^2 + 0.47x_2^2 - 3.12x_3^2$$

表 4 中心组合设计方案及试验结果

Table 4 Central composite design matrix and experimental results

试验编号 Test No.	因素 Factors			呋喃产率 Furan yield Y/%
	催化热解温度 Catalytic pyrolysis temperature $x_1/^\circ\text{C}$	催化剂类型 Types of catalysts $x_2$	原料与催化剂质量比 Mass ratio of material to catalyst $x_3$	
1	450	TiO <sub>2</sub>	2 : 1	25.33
2	550	MCM-41	1 : 1	31.87
3	500	AC	2 : 1	28.5
4	500	TiO <sub>2</sub>	1 : 1	30.24
5	450	TiO <sub>2</sub>	1 : 2	30.9
6	450	AC	1 : 1	33.41
7	550	TiO <sub>2</sub>	2 : 1	29.88
8	500	TiO <sub>2</sub>	1 : 1	30.65
9	500	AC	1 : 2	29.89
10	500	MCM-41	2 : 1	26.78
11	500	TiO <sub>2</sub>	1 : 1	31.08
12	450	MCM-41	1 : 1	30.1
13	550	AC	1 : 1	35.3
14	500	TiO <sub>2</sub>	1 : 1	30.89
15	500	TiO <sub>2</sub>	1 : 1	29.98
16	550	TiO <sub>2</sub>	1 : 2	30.23
17	500	MCM-41	1 : 2	26.5

通过试验以及对试验数据进行多元回归拟合，得到各因素对呋喃产率影响的回归模型，回归模型方差分析结果如表 5 所示。从模型方差分析可以知，该模型的相关系数  $R^2=0.9564$ ，说明响应值（呋喃类化合物产率）的变化有 95.64%来源于所选变量，即催化热解温度、催化剂类型、原料与催化剂质量比。模型的调整确定系数  $R_{Adj}^2=0.9004$ ，表明该模型可以解释 90.04%响应面的变化。由此可以得出，该回归方程可以较好地描述各因素与响应值之间的真实关系，模型拟合程度较佳，试验设计结果较为可靠<sup>[27]</sup>。本模型中， $F$  值为 17.07，概率  $P$  为 0.0006，表示该模型是极显著的。失拟项的  $F$  值为 5.21，概率  $P$  为 0.0722，说明失拟项是不显著的<sup>[28]</sup>。在本模型中催化热解温度  $x_1$ 、原料与催化剂质量比  $x_3$  及其交互作用  $x_1x_3$  是显著的模型参数， $x_1^2$  是高度显著的，催化剂  $x_2$  和  $x_3^2$  的影响是极显著的模型参数， $x_1x_2$ 、 $x_2x_3$  和  $x_2^2$  的影响不显著。单个因素影响顺序如下： $x_2$  催化剂  $> x_1$  催化热解温度

$> x_3$  原料与催化剂质量比。

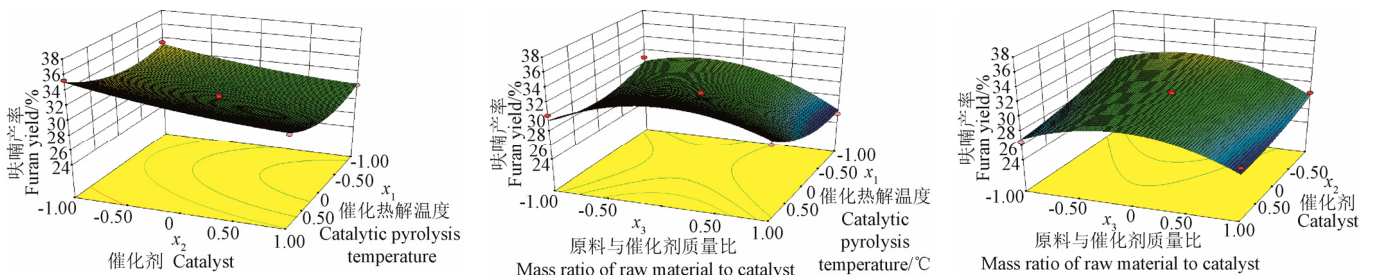
表 5 回归模型方差分析

Table 5 Analysis of model variances

方差来源 Variance source	平方和 Sum of squares	自由度 DF	均方 Mean square	$F$ 值 $F$ -value	$P$ 值 $P$ -value
模型 Model	89.04	9	9.89	17.07	0.0006
$x_1$	7.11	1	7.11	12.26	0.0100
$x_2$	17.5	1	17.55	30.29	0.0009
$x_3$	6.18	1	6.18	10.66	0.0138
$x_1x_2$	3.600E-003	1	3.600E-003	6.213E-003	0.9394
$x_1x_3$	6.81	1	6.81	11.76	0.0110
$x_2x_3$	0.70	1	0.70	1.20	0.3090
$x_1^2$	11.25	1	11.25	19.42	0.0031
$x_2^2$	0.92	1	0.92	1.59	0.2482
$x_3^2$	40.93	1	40.93	70.63	<0.0001
残差 Residual	4.06	7	0.8		
失拟 Lack of fit	3.23	3	1.08	5.21	0.0722
纯误差 Pure Error	0.83	4	0.21		
总和 Total	93.09	16			

2) 交互作用对呋喃类化合物产率的影响

考察 3 个因素中两两因素的交互作用对呋喃类化合物产率的影响，对其响应面图做了进一步的分析，其结果如图 4 所示。响应面图及其等高线图可以直观地反映因素（催化热解温度、催化剂、原料与催化剂质量比）与响应值（呋喃产率）相互作用的强弱，即圆形轮廓表明响应面图中的参数之间的相互作用不显著，而椭圆形或鞍形轮廓表明相互作用很强<sup>[29]</sup>。从图 4a 和图 4b 可以看出，相对于催化热解温度、原料与催化剂质量比，催化热解温度和催化剂类型之间的相互作用更强。从图 4c 可以看出，催化剂类型与原料与催化剂质量比之间的交互作用很强。当催化剂不变，原料与催化剂质量比增加时，呋喃类化合物产率趋于先增加然后减少。



a. 催化热解温度和催化剂的交互作用  
a. Interaction between catalytic pyrolysis temperature and catalyst

b. 催化热解温度和原料与催化剂质量比的交互作用  
b. Interaction between catalytic pyrolysis temperature and mass ratio of raw material to catalyst

c. 催化剂和原料与催化剂质量比的交互作用  
c. Interaction between catalyst and mass ratio of raw material to catalyst

图 4 呋喃产率影响因素响应面分析

Fig. 4 Response surface analysis on affecting factors of furan yield

### 3) 优化工艺参数的验证

在各参数交互作用下对模型方程进行呋喃产率最大化分析, 得出玉米芯催化热解制备呋喃的最佳工艺条件为: 催化热解温度 550 °C, 催化剂为 AC, 玉米芯与 AC 的质量比为 1 : 1, 呋喃理论最大收率可达 35.12%。为了验证上述结果的可靠性和拟合方程的合理性, 追加 3 组平行验证性试验, 并与预测值进行比较。3 组平行试验下呋喃平均产率为 34.58%, 与预测值偏差较小, 表明预测数据可靠, 数学模型符合拟合二次回归方程的设计目标, 该模型具有可靠性和可重复性。

#### 2.2.2 玉米芯 AC 催化热解产物组分分析

选用催化热解温度 550 °C、催化剂为 AC、玉米芯与 AC 质量比为 1 : 1 条件下的催化热解产物为分析样品, 其催化转化产物分布结果见表 6。

表 6 AC 催化玉米芯热解产物分布

Table 6 Distribution of pyrolysis products of corncob catalyzed by AC

类别 Class	产品产率 Production relative yield/%
酸类 Acids	3.27
酯类 Esters	5.00
醛酮类 Aldoketones	5.48
醇类 Alcohols	5.13
呋喃类 Furans	35.30
糖类 Sugars	3.05
芳香族类 Aromatics	34.93
其他 Others	7.84

玉米芯 AC 催化热解产物由呋喃类、醇类、酸类、醛酮类、酯类、糖类和芳香族化合物等组成, 是一种成分及其复杂的混合物。由于制取生物油的原料和热解方式的不同, 至今对生物油组分分析和应用仍处于研究之中, 不存在一个绝对的标准<sup>[30]</sup>。从检测结果可以看出, 芳香族和呋喃类含量相对较高, 其次是醛酮类化合物。同时, 产物中也存在少量腐蚀性酸类、酯类化合物。与无催化剂相比, 经催化热解后产物中呋喃类和芳香族化合物相对含量分别从 22.55%和 25.18%增加到 35.3%和 34.93%, 醛酮类、糖类和酯类化合物分别从原来的 17.62%、6.52%、6.95%降低到 5.48%、3.05%、5%, 酸类化合物相对含量变化并不明显。玉米芯在 AC 作用下催化热解产物中主要组分有 2,3-二氢-苯并呋喃 (10.18%)、4-羟基-3-甲基苯乙酮 (7.76%)、糠醛 (6.07%)、5-甲基-2(3H)-呋喃酮 (4.85%)、2-甲氧基-苯酚 (3.36%)、2-呋喃甲醇 (3.23%)、4-乙基-苯酚 (3.05%)、和邻苯二酚 (3.48%)。

## 3 结论

1) 在热解温度 500 °C 时, 玉米芯无催化剂作用的热解产物主要成分是醛酮类化合物 (17.62%)、呋喃类化合物 (22.55%) 和芳香族类化合物 (25.18%), 且 4-羟基-3-甲基苯乙酮、2,3-二氢-苯并呋喃和邻苯二酚含量最高, 分别为 8.65%、12.85%和 4.01%。

2) 在催化热解温度 500 °C 的催化剂筛选条件下, MCM-41、AC、TiO<sub>2</sub> 催化剂可以明显促进玉米芯催化热

解产物中呋喃类化合物的生成, 其呋喃相对产率分别为 31.43%、28.78%、30.44%。所选催化剂均抑制了酸类和醛酮类化合物的生成, 其中, HZSM-5 则显著促进了芳香族化合物的生成。

3) AC 促进了糠醛的生成, 最高含量可达 3.46%, MCM-41 则抑制了糠醛、2,3-二氢-苯并呋喃的生成, 但 MCM-41 可明显促进 2(5H)-呋喃酮、5-甲基-2(3H)-呋喃酮的生成, TiO<sub>2</sub> 有利于生成 5-甲基-2(3H)-呋喃酮。

4) 通过响应面分析法得到了呋喃类化合物产率的回归方程, 与试验验证结果具有较高的吻合度, 模型方程具有较好的可靠性和可重复性。

5) 通过优化发现, 玉米芯催化热解制备呋喃类化合物产率的单个因素影响顺序如下: 催化剂 > 催化热解温度 > 原料与催化剂质量比; 催化剂类型和催化热解温度具有明显的交互作用。当催化热解温度为 550 °C、玉米芯与催化剂质量比为 1 : 1, 采用活性炭催化剂时, 呋喃类化合物产率最高可达 35.30%。

### [参 考 文 献]

- [1] Kan T, Strezov V, Evans T J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 57(1): 1126—1240.
- [2] Wang S R, Dai G X, Yang H P, et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2017, 62(1): 33—86.
- [3] Deng W P, Zhang Q H, Wang Y. Catalytic transformations of cellulose and its derived carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural, levulinic acid, and lactic acid[J]. Science China Chemistry, 2015, 58(1): 29—46.
- [4] Kim E S, Liu S, Abu-Omar M M, et al. Selective conversion of biomass hemicellulose to furfural using maleic acid with microwave heating[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(2): 1298—1304.
- [5] Yemiş O, Mazza G. Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(15): 7371—7378.
- [6] Mao L Y, Zhang L, Gao N B, et al. FeCl<sub>3</sub> and acetic acid co-catalyzed hydrolysis of corncob for improving furfural production and lignin removal from residue[J]. Bioresource Technology, 2012, 123(1): 324—331.
- [7] Sahu R, Dhepe P L. A one-pot method for the selective conversion of hemicellulose from crop waste into C5 sugars and furfural by using solid acid catalysts[J]. Chem Sus Chem, 2012, 5(4): 751—761.
- [8] Zhang H Y, Xiao R, Jin B S, et al. Catalytic fast pyrolysis of straw biomass in an internally interconnected fluidized bed to produce aromatics and olefins: effect of different catalysts[J]. Bioresource Technology, 2013, 137(6): 82—87.
- [9] Zhang B, Zhong Z P, Ding K, et al. Catalytic upgrading of corn stalk fast pyrolysis vapors with fresh and hydrothermally treated HZSM-5 catalysts using Py-GC/MS[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research,

- 2012, 53(24): 9979—9984.
- [10] Mihalcik D J, Mullen C A, Boateng A A. Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2011, 92(1): 224—232.
- [11] Zheng Y W, Wang Z, Liu C, et al. Integrated production of aromatic amines, aromatic hydrocarbon and N-heterocyclic bio-char from catalytic pyrolysis of biomass impregnated with ammonia sources over Zn/HZSM-5 catalyst[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2019: 1—13.
- [12] Zheng Y W, Tao L, Huang Y B, et al. Improving aromatic hydrocarbon content from catalytic pyrolysis upgrading of biomass on a CaO/HZSM-5 dual-catalyst[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2019, 140: 355—366.
- [13] Zheng Y W, Tao L, Yang X Q, 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.
- [14] Zheng Y W, Tao L, Yang X Q, et al. Insights into pyrolysis and catalytic co-pyrolysis upgrading of biomass and waste rubber seed oil to promote the formation of aromatics hydrocarbon[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(34): 16479—16496.
- [15] Zheng Y W, Wang F, Yang X Q, 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] 王霏, 郑云武, 黄元波, 等. ZSM-5 催化生物质三组分和松木热解生物油组分分析[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(增刊 2): 331—337.  
Wang Fei, Zheng Yunwu, Huang Yuanbo, et al. Component analysis of pyrolysis bio-oil from three major components of biomass and *pinus yunnanensis* by ZSM-5 catalytic[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2016, 32(Supp. 2): 331—337. (in Chinese with English abstract)
- [17] Kaldstrom M, Kumar N, Heikkila T, et al. Transformation of levoglucosan over H-MCM-22 zeolite and H-MCM-41 mesoporous molecular sieve catalysts[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(5): 1967—1976.
- [18] Xie Q R, Tong Z F, Wei T Y, et al. Optimization of bamboo pyrolysis process to prepare bio-oil by response surface methodology[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2012, 26(3): 487—492.
- [19] 樊永胜, 蔡忆昔, 李小华, 等. 响应面优化油菜秸秆真空热解液化工艺及生物油分析[J]. *高校化学工程学报*, 2015, 29(3): 628—633.  
Fan Yongsheng, Cai Yixi, Li Xiaohua, et al. Bio-oil analysis and optimization of bio-oil yield from vacuum pyrolysis of rape straw using response surface methodology[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2015, 29(3): 628—633.
- [20] Schweidder M, Heinrich F, Kumar M S, et al. Fe-ZSM-5 catalysts for the selective reduction of NO: Influence of preparation route on structure and catalytic activity[J]. *Studies in Surface Science & Catalysis*, 2004, 154(4): 2484—2492.
- [21] Saber M, Nakhshiniev B, Yoshikawa K. A review of production and upgrading of algal bio-oil[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 58: 918—930.
- [22] Shi L, Liu Y Y, Liu Q F, et al. Selective reduction of aldehydes and ketones to alcohols with ammonia borane in neat water[J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(5): 1372—1375.
- [23] Santos B P S, Almeida D, Marques M D F V, et al. Petrochemical feedstock from pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene using different catalysts[J]. *Fuel*, 2018, 215(1): 515—521.
- [24] 俞宁, 蔡忆昔, 李小华, 等. HZSM-5 分子筛催化热裂解油菜秸秆制取精制生物油[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(15): 264—271.  
Yu Ning, Cai Yixi, Li Xiaohua, et al. Catalytic pyrolysis of rape straw to yield refined bio-oil by HZSM-5[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2014, 30(15): 264—271. (in Chinese with English abstract)
- [25] Lu Q, Yang X C, Dong C Q, et al. Influence of pyrolysis temperature and time on the cellulose fast pyrolysis products: analytical Py-GC/MS study[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2011, 92(2): 430—438.
- [26] Wang Y P, Zhang S M, Yu Z Y, et al. Conversion of biomass to hydrocarbon-rich bio-oil via microwave-assisted catalytic pyrolysis: A review[J]. *China Petroleum Processing & Petrochemical Technology*, 2018, 20(3): 10—19.
- [27] 黄皓, 王珍妮, 李莉, 等. 甘油水溶液提取米糠多酚绿色工艺优化及多酚种类鉴定[J]. *农业工程学报*, 2019, 35(4): 305—312.  
Huang Hao, Wang Zhenni, Li Li, et al. Optimization of green extraction process and identification of polyphenols variety from rich bran using glycerol/water system[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2019, 35(4): 305—312. (in Chinese with English abstract)
- [28] 鲍涛, 王冶, 孙崇德, 等. 黑苦荞米黄酮提取工艺优化及其降血糖活性研究[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(增刊 2): 383—389.  
Bao Tao, Wang Ye, Sun Chongde, et al. Optimization of flavonoids extraction from Tartary buckwheat rice and analysis of its hypoglycemic activity[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2016, 32(Supp. 2): 383—389. (in Chinese with English abstract)
- [29] Mohammed I Y, Abakr Y A, Xing Hui J N, et al. Recovery of clean energy precursors from bambara groundnut waste, via, pyrolysis: Kinetics, products distribution and optimisation using response surface methodology[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 164: 1430—1445.
- [30] Yi J P, Zhang J Z, Yao S X, et al. Preparation of bio-oil-phenol-formaldehyde resins from biomass pyrolysis oil[J]. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, 174: 1429—1432.

## Optimization of process for preparation of furan compounds by pyrolysis catalytic conversion of corncob

Li Wenbin<sup>1</sup>, Zheng Yunwu<sup>1</sup>, Li Shuirong<sup>2</sup>, Lu Yi<sup>1</sup>, Zhu Yongfeng<sup>2</sup>, Wang Jida<sup>1</sup>, Zheng Zhifeng<sup>2\*</sup>

(1. National Local Joint Engineering Research Center for Efficient Utilization of Forestry Biomass Resources; Key Laboratory for Highly-Efficient Utilization of Forest Biomass Resources in the Southwest China, National Forestry and Grassland Administration; College of Materials Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 2. Xiamen Key Laboratory for High-valued Conversion Technology of Agricultural Biomass; Fujian Provincial Engineering and Research Center of Clean and High-valued Technologies for Biomass; College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

**Abstract:** Catalytic upgrading of biomass pyrolysis products was an important way for converting biomass to high-value chemicals. Catalytic pyrolysis process produced a higher-oxygenated containing bio-oil over 100 compounds. Furan compounds (furans) were important green platform chemicals in organic synthesis. In order to find a new route for production of furans from catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass by gas-solid heterogeneous catalyst, catalytic conversion of biomass into furan yield and selectivity with catalytic pyrolysis vapor upgrading over different types of catalysts ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , MCM-41, AC (Activated Carbon), HZSM-5 (Si/Al=38, 46, 80),  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ ) were investigated. Simultaneously, the response surface methodology was used to determine the optimum process conditions of catalytic pyrolysis of corncob by using MCM-41, AC and  $\text{TiO}_2$  as catalysts. The results showed that MCM-41 and AC catalysts had the largest specific surface area, followed by HZSM-5, while  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  had the opposite results. In addition, all the catalyst belonged to mesoporous catalysts with the average pore size of 3-16 nm. The main components of corncob with non-catalytic pyrolysis were aldehydes and ketones (17.62%), furans (22.55%) and aromatic compounds (25.18%). Moreover, 4-hydroxy-3-methylacetophenone, 2,3-dihydro-benzofuran and catechol had the highest contents, which were 8.65%, 13.1% and 4.01% respectively. All catalysts inhibited the formation of acid compounds, especially, when AC and HZSM-5(80) were added, the acidic compounds disappeared. The formation of aldehydes and ketones was not significant with the presence of  $\text{ZrO}_2$ , and was inhibited by other types of catalysts. And, HZSM-5 (38), HZSM-5 (46) and AC enhanced the formation of aromatic hydrocarbon, which increased by 1.82%, 14.12% and 12.64% respectively. However, other catalysts were facilitating the formation of furans, which increased by 7.89% ( $\text{TiO}_2$ ), 8.88 % (MCM-41), 6.23 % (AC) and 4.95 % ( $\text{ZrO}_2$ ), respectively compared with non-catalytic pyrolysis. The maximum yield of furfural of 3.46% was obtained (catalyst is AC) under the conditions of catalytic pyrolysis temperature of 500 °C and mass ratio of corncob to catalyst of 2:1. Both  $\text{TiO}_2$  and HZSM-5 catalysts promoted the formation of furfural, but the effect was not significant. The other catalysts inhibited the formation of furfural. The influence of HZSM-5 catalyst on 2 (5H) -furanone was small, while the other catalysts promoted the production of 2 (5H) -furanone, the maximum yield was obtained with the presence of MCM-41, which increased by 5.45%. And the addition of catalyst inhibited the formation of -benzofuran-2,3-dihydrogen and 5-hydroxymethylfurfural. All the catalysts promoted the production of 5-methyl-2(3H) -furanone except for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A highly fitting regression equation was obtained by using the response surface methodology to optimize the preparation process of furans compounds produced by catalytic pyrolysis of corncob, which could effectively predict the yield of furans. The order of effect parameters on the yield of furans was as follows: catalyst > catalytic pyrolysis temperature > mass ratio of corncob to catalyst. The yield of furans could reach 35.30% at the optimum process conditions of catalytic pyrolysis temperature of 550°C and the mass ratio of corncob to catalyst of 1:1 by using AC catalyst. It would provide a basis for the catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass for production of high value-added chemicals by using heterogeneous catalysts at gas-solid catalytic reaction conditions. And it would provide a new pathway for furans production.

**Keywords:** pyrolysis; catalyzation; biomass; corncob; furan compounds; catalyst screening; activated carbon