

木质生物质催化热解制备富烃生物油研究进展

郑志锋^{1,2}, 郑云武^{2,3}, 黄元波^{2,3}, 卢怡^{2,3}, 王珍^{2,3}, 李文斌^{2,3}, 李水荣¹, 林鹿¹

(1. 厦门大学能源学院 福建省生物质高值化技术工程研究中心(厦门大学) 厦门 361102; 2. 西南林业大学, 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, 昆明 650224; 3. 西南林业大学材料科学与工程学院, 昆明 650224)

摘要: 生物油是木质生物质等原料经过热解获得的绿色产物, 富含多种化学和生物活性物质, 在石油替代方面具有发展潜力。生物质催化热解技术是制备高品质生物油的主要途径, 但由于生物油含氧量比较高、目标产物选择性比较低、催化剂易结焦失活, 限制了其应用。笔者从木质生物质热解机理及其反应途径、催化剂(金属氧化物、金属盐类、微孔催化剂、介孔催化剂)及其催化热解转化机理与产物调控机制、供氢试剂(四氢化萘、甲醇、废旧塑料、废弃油脂及其他供氢试剂)及其共催化热解转化机理等方面综述了木质生物质催化热解制备高品质生物油的进展, 概述了催化热解过程中生物油的热解特性、产物组成以及转化机理, 并对存在的问题及其解决方案进行了分析, 展望了未来的发展方向, 以为木质生物质的高效转化利用提供依据和参考。

关键词: 木质生物质; 催化热解; 催化剂; 供氢试剂; 富烃生物油; 机理

中图分类号: TQ35 文献标志码: A 文章编号: 2096-1359(2019)02-0001-12

Recent research progress on production of hydrocarbon-rich bio-oil through catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass

ZHENG Zhifeng^{1,2}, ZHENG Yunwu^{2,3}, HUANG Yuanbo^{2,3}, LU Yi^{2,3},
WANG Zhen^{2,3}, LI Wenbin^{2,3}, LI Shuirong¹, LIN Lu^{1*}

(1. Fujian Provincial Engineering and Research Center of Clean and High-valued Technologies for Biomass; College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. National-local Joint Engineering Research Center for Highly-efficient Utilization Technology of Forest Biomass Resources; Key Laboratory for Highly-efficient Utilization of Forest Biomass Resources in the Southwest China, National Forestry and Grassland Administration, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China; 3. School of Materials Science & Engineering, Southwest Forestry University, Kunming 650224, China)

Abstract: The use of renewable energy sources has been becoming increasingly necessary. Biomass is considered to have potential to be used as an alternative energy source. Bio-oil (or biomass pyrolysis oil) is a green product obtained from lignocellulosic biomass as raw materials using pyrolysis technology. Due to its rich in a variety of chemical and biological active substances, biomass is deemed to the great development potential substitute of petroleum products. The catalytic pyrolysis of biomass is the main way to prepare high quality bio-oil. However, because of the high oxygen content of bio-oil in the catalytic conversion process, the low selectivity of target products and the easy coking and deactivation of catalysts, its application has been limited. The conversion of the biomass pyrolysis oil to high value products, such as valuable bio-chemicals (benzene, toluene, xylene (BTXs), etc.) and bio-polymers, has become one of the important topics in recent years. In this paper, on the basis of the introduction of the mechanism of biomass pyrolysis and its reaction pathway, it was reviewed that the recent research progress on the production of high quality bio-oil from catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass using catalyst methods (metal based oxide catalyst, metal salts catalyst, microporous zeolite catalyst, mesoporous zeolite catalyst, etc.) including catalytic pyrolysis mechanism, transformation mechanism of products, and hydrogen donor (such as tetrahydronaphthalene, methanol, waste plastic, waste oil, etc.) including the co-catalytic pyrolysis mechanism. At the same time, the pyrolysis characteristics, product compositions and transformation mechanism of bio-oil into BTXs in catalytic pyrolysis process were summarized. The productions of benzene, toluene, xylene (BTXs) by ex-situ catalytic pyrolysis (online catalytic upgrading of pyrolysis vapor of biomass) and deactivation of catalysts were emphasized. Meanwhile, some problems and their solutions about catalytic pyrolysis technology of lignocellulose biomass into hydrocarbon-rich (especially BTXs)

收稿日期: 2018-11-16

修回日期: 2019-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(31670599, 31870570); 厦门大学闽江学者特聘教授科研启动项目; 国家林业局“948”项目(2013-4-08); 云南省教育厅项目(ZD2014012, 2018JS325)。

作者简介: 郑志锋, 男, 教授, 主要从事生物质能源与材料的研究。E-mail: zhifeng.zheng@xmu.edu.cn

bio-oil were analyzed. The development prospect was put forward, which will provide a reference for the further high-valuable utilization of lignocellulose biomass.

Keywords: lignocellulosic biomass; catalytic pyrolysis; catalyst; hydrogen donor; hydrocarbon-rich bio-oil; mechanism

随着化石资源的过度消耗和环境污染问题的日益突出,生物质能源作为可再生洁净能源的重要部分而受到更多关注。催化热解技术(catalytic pyrolysis)制备生物油(bio-oil),包括同步催化热解(亦称为原位催化热解,in-situ catalytic pyrolysis)和移步催化热解(亦称为非原位催化热解,ex-situ catalytic pyrolysis)是生物质高效利用与能源化利用的重要方式,但由于催化转化过程中生物油含氧量比较高、目标产物选择性比较低、催化剂易结焦失活,限制了其应用。笔者基于木质生物质的催化热解,从热解机理、催化剂、供氢助剂三方面入手,对其制备富烃生物油的研究现状进行综述,着重讨论不同催化剂及其催化热解转化机理与产物调控机制、有效氢碳比提高路径及其共催化热解转化机理等,以期为提高生物油中芳烃等目标产物的产率、选择性,改善生物油品质等提供理论依据。

1 木质生物质热解机理及其反应途径

木质生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,其热解机理和反应路径主要集中在三大素的研究上。具体分述如下:

1) 纤维素热解——热解初期,纤维素聚合度迅速下降,形成活性纤维素,随后糖苷键断裂。此时存在两个相互竞争的途径:一是较高温度下,醇醛缩合键发生断裂,通过转糖苷及伴随分子内单体重组作用,生成1,6-脱水- β -D-吡喃葡萄糖和2,3-脱水-D-甘露聚糖;二是纤维素单体内部吡喃环的开环与环内C—C键的断裂重整形成羟基乙醛、糠醛、5-羟甲基糠醛及其他小分子化合物^[1]。

2) 半纤维素热解——经历着与纤维素相似的路径,包括解聚、脱水得到呋喃和呋喃衍生物、呋喃糖和吡喃糖开环生成轻质含氧有机物^[2]。由于半纤维素支链的无定型结构和较低的聚合度,其比纤维素更容易裂解,产生小分子产物。

3) 木质素热解——木质素分子结构中相对较弱的是连接单体的氧桥键和单体苯环上的侧链键,受热易发生断裂,形成活泼的含苯环自由基,极易与其他分子或者自由基发生缩合反应生成结构更为稳定的大分子,进而结炭。从化学的角度看,以苯丙烷为主体化学结构的木质素决定了其热解产物中含有大量的带有各种官能团的芳香族化合物^[3]。

因此,木质生物质热解得到的生物油主要以含氧化合物为主,其含氧量高、化学组分种类多、热值低、酸性较高、腐蚀性较大,影响使用^[4]。为了获得高品质生物油,往往需要进行提质,除了物理法(包括脱水、添加溶剂、乳化)、化学法(催化加氢、催化裂解、催化酯化等)等常规生物油精制处理方法外^[5],还可以通过原料的筛选与预处理、热解过程定向调控(引入催化剂实现催化热解)、热解产物气态定向调控(引入催化剂实现产物气态在线催化重整)等方法控制产物的分布,从而获得高品质生物油,即木质生物质热解生成的复杂小分子化合物在催化剂作用下,经过脱水、脱羧、脱羰、脱氧、聚合、芳构化等反应,最终形成富含芳烃等烃类化合物的高品质生物油。

2 木质生物质热解催化剂

催化剂的引入是获得高品质生物油最为有效的手段。截至目前,国内外学者研究开发了木质生物质催化热解制备高品质生物油的多种催化剂,主要包括金属氧化物、金属盐、微孔催化剂、介孔催化剂和复合催化剂等。

2.1 金属氧化物

金属氧化物由于具有催化还原特性、较大孔径、多价态和一定酸性等特点,在生物质催化热解过程中具有温和的催化性能,可一定程度上提高生物油的品质。常见的金属氧化物有:常规金属氧化物(CaO、MgO)、酸性金属氧化物(Al_2O_3 、 SiO_2 、 $Al_2O_3-SiO_2$)和过渡金属氧化物(ZrO_2 、ZnO、NiO、 TiO_2)等。

1) 金属氧化物: MgO 催化棉籽热解可有效提高生物油的热值、烃类分布,并脱除了含氧基团,而且随着催化剂用量的增加,生物油收率降低,气体和炭收率增加,生物油氧含量从9.56%降低到4.9%; CaO 的添加能够降低生物油的酸性,使酚类化合物产率(从26.5%下降到10.1%)和左旋葡萄糖的选择性(从13%下降到1.2%)下降,环戊烷酮和芳烃含量增加,同时钙基催化剂能固定 CO_2 和促进脱水反应^[6-7]。

2) 酸性金属氧化物: Stefanidis 等^[8]研究了固定床反应器中生物质快速热解蒸气的原位催化提质反应,探讨了 FCC、ZSM-5、MgO、 Al_2O_3 、NiO、

ZrO₂/TiO₂、SiO₂/TiO₂ 等对生物油的水含量、碳-氢-氧含量及其有机组分化学组成的影响,发现各催化材料的催化效果各异。高表面积 Al₂O₃ 催化剂对烃类的选择性最高,但产生的有机液体产物较低(从 58.6%降到 40%);ZrO₂/TiO₂ 对所需化合物具有良好的选择性,有机液体产物产率比 Al₂O₃ 催化剂高;酸性金属氧化物的添加降低了液体产率、增加了气体和固体产率,且使左旋葡萄糖的选择性增加。Lu 等^[9]采用 Py-GC/MS 研究了 3 种硫酸化金属氧化物(SO₄²⁻/TiO₂、SO₄²⁻/ZrO₂ 和 SO₄²⁻/SnO₂)对纤维素快速热解蒸汽的在线催化情况,发现经催化后,热解初级产物如左旋葡聚糖和羟基乙醛显著降低甚至完全消失;且催化提高了 3 种呋喃化合物(5-甲基糠醛、糠醛和呋喃)的选择性,其中 SO₄²⁻/SnO₂ 是获得 5-甲基糠醛的最有效催化剂,而 SO₄²⁻/TiO₂ 有利于糠醛的形成,SO₄²⁻/ZrO₂ 有利于呋喃的形成。

3) 过渡金属氧化物:过渡金属氧化物如 NiO、ZrO₂、ZnO、TiO₂、Fe₂O₃、CeO₂、MnO₂ 和双金属氧化物 ZrO₂/TiO₂、Mn₂O₃-CeO₂ 和 ZrO₂-CeO₂ 也已经广泛应用于生物质的催化热解^[10-12],其中 NiO、ZnO、TiO₂ 和 Fe₂O₃ 能够提升生物油及其有机相的产率;NiO 使 CO₂ 和 H₂ 的产率增加;ZnO 使生物油及其含氧化物的产率下降,促进小分子酮类、呋喃类、烃类及环酮类产物产率增加,同时抑制了脱水糖类、醛类、小分子酸类的生成;Mn₂O₃-CeO₂ 和 ZrO₂-CeO₂ 具有较高的活性和耐水性,使小分子含氧化合物转化为芳烃的机率增加。Lim 等^[13]发现 B₂O₃ 在棕榈叶催化热解过程中能够降低生物油中 50%~80% 的羟基和甲氧基,促进羟基脱除形成烷烃,同时增加水和炭的产率,促进了 C-C 的断裂,使得生物油有机组分的含氧量降低。

2.2 金属盐

金属盐在催化过程中能提供大量的酸性位点(Lewis 和 Bronsted)或者活性位点,有利于木质生物质的催化热解和产物调控。目前,应用较多的金属盐有金属氯化物、碳酸盐和磷酸盐,采用浸渍改性处理、物理共混和催化热解重整的方法去制备高品质生物油。

陆强等^[14-15]考察了 KCl、CaCl₂、FeCl₃、ZnCl₂ 等 4 种金属氯化物对纤维素快速热解的影响,发现其可以显著降低其热解温度,提高羟基乙醛、丙酮、糠醛、5-羟甲基糠醛、左旋葡萄糖等产物的产率,但金属氯化物促进脱水反应和酸类产物形成的同时,降低了生物油的热值、增加了腐蚀性。同时 Lu 等^[16]用 ZnCl₂ 溶液分别浸渍处理玉米芯、白杨木

后进行快速热解,发现该催化剂适用于选择性地制备呋喃,并联产乙酸和活性炭两种副产物,当热解温度 340 °C、催化剂用量 15% 时,糠醛产率提高了 16 倍,达 8%,这为木质生物质高值化转化提供了基础。

Leng 等^[17]将金属氯化物(ZnCl₂、SnCl₂、CuCl₂、MnCl₂、NiCl₂、CaCl₂ 和 CoCl₂)负载于不同载体,并催化甘蔗渣热解制备糠醛。结果表明,当以 HZSM-5 作为载体时,ZnCl₂ 催化下的糠醛与乙酸产率之和最高达 58.1%(糠醛与乙酸产率之比为 1.01),而相比之下,MnCl₂、NiCl₂ 和 CoCl₂ 得到的糠醛和乙酸产率、糠醛与乙酸比例均较低,且 3 种盐表现出近似的催化能力。另外,ZnCl₂ 负载于沸石分子筛 HZSM-5、MCM-41 和 SBA-15 时,糠醛和乙酸产率之和分别为 58.09%、55.8% 和 63.58%,均高于传统载体 Al₂O₃、TiO₂ 及 C,并指出 ZnCl₂ 和沸石分子筛存在相互协同作用,共同促进了糠醛产率的提高,其中沸石特别是 HZSM-5 主要有助于甘蔗渣大分子的裂解,而 Lewis 酸 ZnCl₂ 则有助于糠醛选择性的提高。

K₂CO₃ 和 Na₂CO₃ 等碳酸盐也可以用于木质生物质的热解,研究发现,将 K₂CO₃、Na₂CO₃ 分别与三大素机械混合后进行快速热解,发现 Na₂CO₃ 会抑制综纤维素的分解,促进木质素的分解,使得生物油的品质有一定的提升,而 K₂CO₃ 能够降低综纤维素的热解温度,降低反应难度^[18]。K₃PO₄、K₂HPO₄、KH₂PO₄ 等磷酸盐在生物质热解中也有应用,利用 K₃PO₄、K₂HPO₄、KH₂PO₄ 等催化木质生物质热解可制备富酚生物油,3 种金属盐具有相似的催化效果,其中 K₃PO₄ 就有最佳的催化效果,最大酚产量可达到 68.8%(50% K₃PO₄) 和 50.6%(50% K₂HPO₄)^[19]。

2.3 微孔催化剂

金属氧化物虽然具有优异的性能,但其酸性较弱,产物选择性较差,限制了其使用,而分子筛催化剂因其具有独特的孔道结构及酸性,具有择型和催化以及完备的脱氧效果,可制备富含芳烃类的高品质生物油,成为目前生物质催化热解研究的重点。目前,根据孔径大小可将常用的分子筛催化剂分为微孔催化剂和介孔催化剂,其中微孔催化剂主要为 ZSM-5^[20-22]、HY、USY、Re-USY、H β ^[23]、H-Mordenite、H-ferrite^[24-26] 等。

Adjaye 等^[27]采用 HZSM-5、H-Y、Hmordenite、silicalite 和 silica-alumina 5 种分子筛催化剂对木质生物质进行了快速催化热解研究,其产烃率(脂肪

烃和芳香烃) 分别达到 27.9%、14.1%、4.4%、5% 和 13.2%。其中, 催化剂 HZSM-5 和 Hmordenite 产生的芳香烃较多, 而催化剂 H-Y、silicalite 和 silica-alumina 产生的脂肪烃含量更大。Aho 等^[28] 采用流化床反应器, 探讨了分子筛的结构(H-Beta、H-Y、HZSM-5 和 H-Mordenite) 对松木屑催化热解的影响, 研究发现, 分子筛的结构对生物油的化学组成有着重要的影响。其中, HZSM-5 分子筛产生的酸、醇类物质比较少, 但却产生更多的多环芳烃和酮等, 且催化剂的酸性越强, 生物油多环芳烃和含水率越高。Kurnia 等^[29] 研究了 H-Ferrierite、H-Mordenite、HZSM-5、H-Beta 和 H-USY 5 种高铝沸石对木质素原位催化热解情况, 发现沸石的孔道结构、孔径和酸度对产物分布、焦炭形成和脱氧有很大影响, 用 HZSM-5 分子筛得到轻质油收率最高, H-Beta 沸石对单芳烃的选择性最高。鲁长波等^[30] 研究了不同微孔催化剂催化麦草热解, 探讨了催化剂种类对生物油脱氧效果和辛烷选择性的影响, 结果表明催化剂脱氧活性顺序为 REY = HUSY > HZSM-5, 辛烷选择性顺序为 REY > HUSY = HZSM-5, MLC 和 CIP 同样具有较高的脱氧效果。

在各类微孔分子筛中, ZSM-5 应用最为广泛,

它用于木质生物质催化热解时, 可以抑制酸、醛、酮类产物的产生, 促进芳香烃的形成, 从而降低生物油含氧量, 显著提高生物油品质。HY、H β 催化剂对于木质素来源的含氧化合物具有较好的脱氧效果, 使甲氧基得以有效地脱除, 产生脂肪族类碳氢化合物。HY、USY、Re-USY、H β 、H-Mordenite、H-ferrierite 等具有和 ZSM-5 相似的催化效果, 但在高品质生物油产率、品质方面不如 ZSM-5。

虽然 ZSM-5 等沸石分子筛具有高效脱氧催化效果, 但是也存在催化剂高温结焦失活和积碳、水热稳定性差、液体芳烃产物中稠环芳烃所占比例过大、目标产物选择性较差等诸多问题, 限制了使用。为此, 众多学者对其进行了大量改性工作, 主要从增强金属-载体间相互作用、贵金属纳米颗粒包覆在 ZSM-5 壳层内、金属纳米颗粒封装于分子筛内等方面入手以改进催化剂的活性、孔径、酸性等。具体方法有单金属、双金属的浸渍负载, 多级孔催化剂的制备、催化剂的复合等, 归纳如表 1、表 2 所示。其中, Fe 可以有效提高木质素来源的酚类化合物产率和选择性, Zn、Ni、Ga 可以有效提高芳烃的产率和选择性, 而 Pt、Ce 等协同负载可以有效提高呋喃类化合物的含量。

表 1 单金属负载 HZSM-5 催化木质生物质热解制备芳烃产率

Table 1 Yields of aromatic hydrocarbon from catalytic pyrolysis of biomass over monometallic-modified HZSM-5

序号	催化剂	原料种类	生物质与催化剂的比例	热解温度/°C	芳烃产率/%	参考文献
1	HZSM-5	牧草	10:1	600	24.51	[31]
2	MoO ₃ /HZSM-5	烘焙柳枝稷	1:10	700	21.87	[32]
3	Mo ₂ C/HZSM-5	烘焙柳枝稷	1:10	700	25.02	[32]
4	Fe-HZSM-5	柳枝稷	1:10	550	17.00	[33]
5	Ti-HZSM-5	油菜秸秆	1:10	550	50.10	[34]
6	Ga-HZSM-5	麻疯树废弃物	1:1	500	27.60	[35]
7	Pd-HZSM-5	麻疯树废弃物	1:1	500	27.20	[35]
8	La-HZSM-5	油菜秸秆	—	500	49.86	[36]
9	Sn-HZSM-5	木粉	1:10	450	33.00	[37]

表 2 双金属负载 HZSM-5 催化生物质热解制备芳烃产率

Table 2 Yields of aromatic hydrocarbon from catalytic pyrolysis of biomass over bimetallic-modified HZSM-5

序号	催化剂	原料种类	生物质与催化剂的比例	热解温度/°C	芳烃产率/%	参考文献
1	Mo-Co-HZSM-5	牧草	10:1	600	41.08	[31]
2	MoZn/HZSM-5	烘焙柳枝稷	1:10	700	39.31	[32]
3	Ga-Ni-HZSM-5	脱皮桉树树干	1:10	600	16.06	[38]
4	Zn-P-ZSM-5	油菜秸秆	1:10	500	74.63	[39]
5	Mo ₂ N/HZSM-5	松木粉	1:5	750	73.70	[23]
6	Ce-Mo ₂ N/HZSM-5	松木粉	1:5	750	71.40	[40]
7	Mo-Co-HZSM-5	褐煤	1:1	600	80.70	[41]
8	Mo-Cu/HZSM-5	松木锯末	1:10	550	36.51	[42]
9	Ni-Ce/HZSM-5	甘蔗渣	1:1	500	13.78	[43]
10	Zn-Co-ZSM-5	松木粉	1:2	500	79.08	[44]

催化热解过程中,由于HZSM-5狭小的孔道结构堵塞了热解气的扩散,致使催化剂易于结焦失活,限制了其在生物质大分子催化领域中的应用。采用预处理技术制备微孔催化剂受到广泛关注,目前多级孔径ZSM-5催化剂制备方法主要有后处理法、硬模板法和软模板法。其中,脱硅等后处理方法由于工艺比较简单、条件温和、成本低廉、便于工业化等优势,成为目前多级孔道分子筛常用的制备技术,此方法多采用碱处理,常用的碱为NaOH、TPAOH、 Na_2CO_3 、TPAOH/ OH^- 、TPAOH/ CO_3^{2-} 、 CaCO_3 等^[45]。Fathi等^[46]采用NaOH、 Na_2CO_3 、TPAOH/ OH^- 、 CaCO_3 溶液对HZSM-5分子筛进行预处理,发现碱处理使硅铝比降低、比表面积增加,当采用NaOH、 Na_2CO_3 溶液处理后,可有效提高催化剂介孔体积、生物油产物异构组分的选择性。刘冬梅等^[47]用 Na_2CO_3 、TPAOH和 $\text{TPA}^+/\text{CO}_3^{2-}$ 混合碱分别处理HZSM-5分子筛,发现3种碱液均能形成微孔-介孔多级孔道和调整催化剂酸性。

也有采用大孔断键或介孔催化剂与HZSM-5复合以提高木质生物质催化热解的目标产率。Liu等^[48]探讨了CaO/HZSM-5协同催化玉米秸秆和渣油的快速微波协同催化裂解制备生物油,发现共热解温度为550℃时可获得最大的生物油和芳烃收率,质量比为1:4的混合CaO和HZSM-5催化剂可使芳烃收率提高至35.77%质量分数,比单独使用HZSM-5提高了17%。刘莎等^[49]采用2种方案分层布置催化剂(HZSM-5/MCM-41和MCM-41/HZSM-5)以催化热解油菜秸秆,发现MCM-41/HZSM-5协同催化所得精制生物油有机相含有多种芳香族类和少量羰基类化合物、热值较高,较单独催化能产生较多的烃类和较少的含氧芳香族类物质。

此外,为了进一步改进催化剂的结焦失活,还可采用改变硅铝比、改变粒径、脱硅、脱铝、水热处理、化学液相沉积等方法以改善分子筛的孔径、酸性、活性等,进而提高目标产物的产率。

2.4 介孔催化剂

微孔ZSM-5分子筛催化剂虽同时具有高催化活性和择形催化能力,常被用于生物油的提质催化中,但在催化热解中却易结焦而失活,且很难通过改变反应条件(如降低催化剂温度、减少生物油蒸汽浓度、降低气体停留时间)、再生等,以减缓结焦、延长寿命和提高催化效果。为此,一些学者把注意力转移到介孔分子筛,采用介孔SBA-15、ZnO、MCM-41、MCM-48、MFI、MSU、Al-MCM-41、Cu/Al-

MCM-41和中孔MCM-41/SBA-15分子筛等新型催化剂。

Adam等^[50]研究了4种介孔催化剂(Al-MCM-41、Cu-MCM-41、SBA-15、Al-SBA-15)对木质生物质催化热解的影响,研究发现,气体产率、含水率、芳烃、酚类化合物和稠环芳烃明显增加,羰基和酸的含量下降,Cu增加了目标产物的产率,Al增加了酚的含量。Chen等^[51]考察了 $\text{W}_2\text{C}/\text{MCM-41}$ 催化木质素热解制备芳烃,发现其对芳烃具有较好的选择性,并抑制稠环芳烃的形成。Lu等^[52]研究了2种微孔分子筛(HZSM-5和HY)和3种介孔分子筛(ZrO_2 & TiO_2 、SBA-15和Al/SBA-15)对棉秆催化热解的影响,研究发现沸石分子筛催化剂对热解气具有较好的脱氧和芳构化效果,介孔分子筛催化更易于制备呋喃、糠醛、乙酸等产物,但碳氢含量较低,说明介孔分子筛脱氧能力一般。Triantfyllidis等^[53]采用沸石Beta前躯体自组装合成了具有沸石结构的介孔分子筛催化剂MSU-H/SBEA和MSU-S/WBEA,探讨了3种介孔分子筛催化剂(Al-MCM-41、MSU-H/SBEA和MSU-S/WBEA)对山毛榉催化热解的影响,结果发现新合成的MSU-H/SBEA和MSU-S/WBEA介孔分子筛催化产物的有机相含量较低,结焦率较高,有机相中多环芳烃、重油组分比例较高,醛、酮、酸、酯和酚类物质含量非常低,而Al-MCM-41催化后生物油、生物炭产率增加。Lee等^[54]采用SBA-15基催化剂(Si-SBA-15、Pt/Si-SBA-15、Al-SBA-15、Pt/Al-SBA-15)催化芒草热解和Pt纳米粒子的Pt/Si-SBA-15和Pt/Al-SBA-15对生物油产率和选择性的影响,发现催化剂的酸性和Pt的存在显著影响热解产物的种类分布,特别是Pt/Al-SBA-15因同时具有酸位和Pt,可最大程度地改变了产物的种类分布(主要为酚类和呋喃类),Pt纳米颗粒大小对热解产物种类分布的影响可以忽略不计。

总之,介孔催化剂具有优异的孔径分布结构,在木质生物质热解大分子催化方面具有优异的效果,增加酚类化合物产率,减少催化剂结焦失活,但却不具备微孔分子筛的择型与催化双重功能,无法获得芳烃及高品质的生物油,且成本昂贵,限制了其在生物质热解中的应用。

综上所述,可以得出如下结论:催化裂化催化剂能降低生物油中酚类物质的含量,增加烃类物质,提高生物油的化学安定性,但它会促进水分、焦炭和非冷凝气体的生成,降低生物油的收率;沸石类分子筛具有很好的脱氧效果,可得到以芳烃为主

的液体烃类产物,但由于其孔径较小,大分子难以进入微孔道内进一步催化裂解,扩散阻力较大,在孔腔内形成的大分子不能快速逸出,极易失活,再生困难;而介孔分子筛虽可弥补微孔分子筛的不足,为大分子反应提供有利的空间构型,但其水热稳定性较差、价格昂贵。因此,现阶段木质生物质催化热解的研究主要还是催化剂的筛选与开发。

3 供氢助剂

催化剂酸性、生物质有效氢碳比是影响催化热解产物产率和选择性的重要因素,但由于木质生物质自身的有效氢碳比只有 0.1~0.3,阻碍了目标产物的转化。因此,为解决木质生物质有效氢碳比较低的问题,可采用提供氢源——添加高含氢物质(塑料、油脂、醇等,即供氢助剂)方法以提高热解原料的有效氢碳比 H/C,提高生物油产率和品质,减少焦炭形成。此方法已得到了广泛的关注,成为提高生物油品质的主要方法。

3.1 四氢化萘

四氢化萘作为一种有效的供氢试剂,已广泛用于木质生物质的液化、热解中。Klein 等^[55]探讨了四氢化萘催化木质素模型化合物——苯乙基苯基醚的热解,发现当热解温度为 400 °C 时,其转化率可达到 50.77%,苯酚、乙苯含量达到 27.58% 和 12.46%,而苯乙烯产率为 5.28%,下降了 3.47%,表明四氢化萘具有良好的供氢效果。Xue 等^[56]以 HZSM-5 和 HY 分子筛为催化剂,探讨了四氢化萘与木质素热解的相互作用机制,发现生物质与四氢化萘协同作用明显,四氢化萘的添加致使焦炭含量从 12.72% 降低到 3.8%,芳烃收率从 48.79% 提高到 66.23% (催化温度 600 °C)。在四氢化萘存在下, HY 沸石孔中的四氢化萘向苯酚进行氢转移,改变了沸石对热解产物的除氧方式,促进加氢脱氧,抑制脱羧或脱羰基化,且四氢化萘和木质素之间的双分子反应也产生烷基化芳烃。同时还发现,共热解的焦炭还原程度、芳烃含量增加与 HY 沸石孔隙中四氢化萘向木质素转移的量呈线性关系。相比之下, HZSM-5 催化剂表面的氢转移效率较低,在低催化温度下几乎没有木质素和四氢化萘的协同作用,孔扩大和稳定酸位较好地促进了木质素与四氢化萘的协同作用,具体催化转化机理如图 1 所示。

作为供氢试剂,氢自由基的释放能力决定了其供氢效果,四氢化萘在热解过程中,产生了萘、丁基苯、甲基茚满、茚满和乙烷,同时产生 4 个氢基自

由基,这是供氢的主要来源^[57]。对于木质素/HZSM-5 体系(如图 1a 所示),催化剂表面积聚了木质素衍生的中间体和初级产物,形成了酚池,以酚单体自由基和酚类产物为主;四氢化萘在 HZSM-5 表面的活性位点发生脱氢反应,产生的氢自由基可以高效稳定催化剂表面酚池中的酚单体自由基,减少中间体聚合反应的发生,同时促进木质素衍生物的加氢脱氧;在 600 °C 下,四氢化萘还易发生开环反应,生成的烯烃进入 HZSM-5 孔道中的烃池,与酚类的侧链片段发生脱氧和芳构化反应,促进了芳香族化合物的生成。对于木质素/HY 体系(如图 1b 所示),其加氢效果要优于 HZSM-5。由于四氢化萘具有比 HY 孔道更小的分子尺寸,可以直接进入 HY 孔道内并更加有效地抑制单体酚的聚合,还能与木质素衍生的酚类产物发生双分子反应,加剧酚类产物的加氢脱氧过程,并生成稳定的烷基萘产物^[58]。

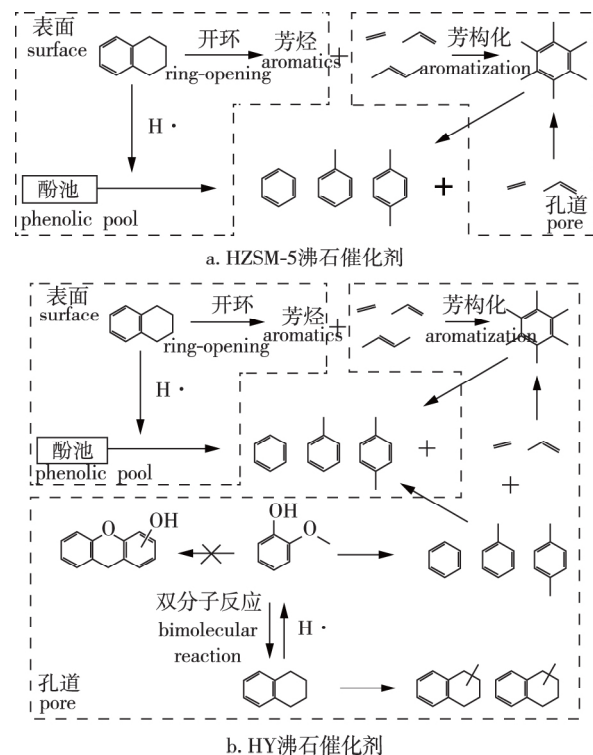


图1 木质素与四氢化萘共催化热解反应机理
Fig. 1 Reaction pathways for catalytic co-pyrolysis of lignin and tetralin over zeolite

3.2 甲醇

醇类也是一种有效的供氢试剂。Zhang 等^[59]采用鼓泡流化床反应器,在 HZSM-5 作用下对松木粉和醇(甲醇、1-丙醇、1-丁醇和 2-丁醇)进行催化热解,结果表明,芳烃产率随甲醇加入和有效氢碳比的提高而增加。在 600 °C 和 0.35 h⁻¹ 的 WHSV 条件下,松木催化热解获得的芳烃 + C₂ ~ C₄ 烯

烃+C5化合物等的产率最高达 23.7%;而在 400 °C 和 0.35 h⁻¹的 WHSV 条件下,甲醇催化热解获得的上述石化类化合物产率最大可达 80.7%。这说明松木和甲醇转化的最佳条件是不同的。采用同位素标记(¹²C 松木粉,¹³C 标记甲醇)方法表明,450 °C 热解条件下松木与甲醇催化热解获得的碳氢化合物中均含有¹²C 和¹³C,表明碳是在分子筛中两者共同催化反应获得的,但碳在产物中分布不同,甲苯、二甲苯、丙烯、丁烯等产物中含有更多的¹³C,萘、乙烯中含有更高的¹²C。Carlson 等^[60]采用平底鼓泡流化床反应器、固定床反应器和半间歇热解反应器研究了松木锯末和呋喃在 ZSM-5 作用下的快速催化热解,结果表明在流化床反应器中,当质量空速小于 0.5 h⁻¹、温度 600 °C 时松木催化热解的最高芳烃产率可达 14%,同时产生 5.4% 烯烃(主要是乙烯和丙烯),降低温度和质量空速可以产生更有价值的单环芳烃,并抑制多环芳烃的形成。而反应过程中产生的烯烃可以再循环到反应器中,使两个连续反应器中的芳族产率更高(丙烯比乙烯活泼),可达 20%,在固定床反应器中中间呋喃转化率较高。具体的反应机理为:首先,纤维素受热分解成一种液体中间产物,并逐步转化成为半糖,这些半糖在酸性催化剂作用下发生脱水、脱羧、脱羰及缩合反应生成醛、酮、呋喃等含氧化合物;同时,甲醇在催化剂作用下首先脱水生成二甲醚,与生物质热解产生的含氧化合物一同进入“烃池”,在烃池中二甲醚提供氢源,促进含氧化合物发生脱水、脱羧、脱羰和聚合反应生成单环芳烃、烯烃和焦炭;随后,单环芳烃进一步和呋喃类等含氧化合物发生聚合反应,生成稠环芳烃。

Zhang 等^[61]为了提高生物油中芳烃产率,研究了流化床反应器中 ZSM-5 催化玉米秸秆和杂醇的快速共热解反应,探讨共热解温度、催化剂负载量、杂醇与生物质的质量比对芳烃产率的影响,结果表明,通过 Diels-Alder 环加成和催化剂诱导的烃池可以形成芳烃,550 °C 时芳烃的产率最大,且随着催化剂用量的增加,单个芳烃和总芳烃的碳和氢产率显著增加。生物质和杂醇间存在明显的协同作用,当杂醇与生物质的质量比为 1:1(有效 H/C_{eff} 摩尔比=1.20)时,产物芳烃含量最高(94.2%)。此外,利用同位素标记技术揭示了芳烃中碳和氢的来源,两种原料中的碳原子和氢原子可以共存于单个芳烃中,形成目标产物。

Jia 和 Chang 等^[62-63]研究了不同金属氧化物改性 HZSM-5 催化木质素和甲醇共热解一步法制备对二甲苯,结果表明 HZSM-5 催化剂中引入 La、Mg、Ce 和 Zn 元素可以调节其酸强度和强酸性位点,进而促进轻芳烃(如苯和甲苯)烷基化形成对二甲苯、间/邻二甲苯向对二甲苯的异构化。木质素和甲醇的共催化热解显著地提高了对二甲苯的产率,在 20%的 La₂O₃/HZSM-5 催化剂作用下,木质素与质量分数 33% 甲醇共催化热解获得的对二甲苯最高收率为 13.9C%(C 摩尔分数),对二甲苯/二甲苯质量比率为 82.7%。

3.3 废旧塑料

目前,也有很多学者从提高生物油品质的角度开展了木质生物质与废旧塑料共催化热解研究,应用最多的废旧塑料基体有 PE、PP、PS 和 PC 等。一些木质生物质与废旧塑料共催化热解制备芳烃的产率结果见表 3。

表 3 木质生物质与废旧塑料共催化热解制备芳烃的产率
Table 3 Yields of aromatic hydrocarbon from catalytic co-pyrolysis of biomass and plastic

序号	生物质	塑料	催化剂	生物质与塑料的比例	热解温度/°C	芳烃产率/C%(C 摩尔分数)	芳烃选择性	参考文献
1	纤维素	低密度聚乙烯	HZSM-5	1:1	500~600	11.8~33.1	甲苯、二甲苯	[64]
2	纤维素	低密度聚乙烯	HZSM-5	1:1	500~600	10.0~17.1	甲苯、二甲苯	[64]
3	纤维素	聚丙烯	HY	1:1	500~600	8.3~27.0	甲苯、二甲苯	[64]
4	纤维素	聚丙烯	HY	1:1	500~600	9.0~14.7	二甲苯及其它	[64]
5	木质素	聚乙烯	HZSM-5	1:1	400~700	15.68~21.35	苯、甲苯和二甲苯	[65]
6	黑液木质素	聚乙烯	LOSA-1	1:1	600	29.9	苯和萘	[66]
7	黑液木质素	聚苯乙烯	失活 FCC	1:1	600	55.3	苯乙烯	[66]
8	花旗松	低密度聚乙烯	HZSM-5	0.4:1~1.45:1	200~500	34.18~42.66	二甲苯和三甲基苯	[67]
9	松木粉	低密度聚乙烯	P/Ni-ZSM-5	4:1~1:1	550	52.8~54.1	苯和烯烃	[68]
10	烘焙纤维素	聚丙烯	HZSM-5	3:1~1:3	550	33.4	苯、甲苯、二甲苯和乙苯	[69]
11	毛竹	低密度聚乙烯	Pd-Al-MCM-41	8:2	450~470	22.4	烯烃和烷烃	[70]
12	毛竹	低密度聚乙烯	Ni-Pd-Al-MCM-41	8:2	450~470	11.5	烯烃和烷烃	[71]

笔者课题组^[72]采用 HZSM-5 催化木粉和 LDPE 共热解发现,木质生物质与塑料共热解可以有效改善芳烃产率和选择性,使 BTX 的选择性增加,LDPE 的添加有效提高了萘族产物(甲基萘、二甲基萘)的选择性,使 C₁₀⁺ 以上芳烃含量增加。同时,工艺条件对于其共催化热解有着重要影响,当热解温度低于塑料解聚温度时,原料热解不充分;反之,热解温度过高时,产物发生二次裂解导致芳香族化合物产率降低。不同工艺条件对小分子芳烃(苯、甲苯、二甲苯等)、烯烃的选择性不同,增加催化剂用量可提高对二甲苯的选择性。热解温度为 500 °C 时,甲苯的选择性高达 54.92%;塑料基体不同,其裂解时的活性点数量也有所差异。在所选用的塑料(聚乳酸、聚酯、聚丙烯、聚乙烯)中,LDPE 与木质生物质共催化热解效果最佳,芳香族产率高达 82.17%。

Lin 等^[73]以杨木、 α -纤维素、半纤维素和木质素、PE、PP 为原料,采用 HZSM-5 对其进行催化热解,并采用模型化合物(LG、乙酸、呋喃甲醛和愈创木酚)进行机理分析。结果发现:PP 热解产物以苯类为主,萘的含量较低,HZSM-5 催化纤维素/PP 得到的烯烃类、苯类和萘的产率比理论值高;催化半纤维素的得到苯和萘化合物,催化模型化合物乙酸发生脱氧缩合反应生成醛酮或者小分子烯烃,然后进一步发生聚合反应生成甲苯和二甲苯;而催化呋喃主要是以萘等稠环芳烃为主,催化木质素和愈创木酚因脱氧效果较差、生成的芳烃含量较低,与塑料基体协同催化热解后,产生大量的酚类、苯类、萘类和烯烃化合物。同时发现,木质素催化热解后芳烃主要来源于苯丙烷结构单元上的侧基断裂,小部分来源于酚类化合物的脱氧,进而推导出可能的反应路径。木质生物质与塑料共催化热解的反应路径和机理相对复杂,Zhang 等^[74]提出了木质生物质与塑料的反应路线。

芳烃形成的主要途径方面,纤维素主要是通过脱水、脱羧和脱羧等形成呋喃化合物,半纤维素也可能解聚成呋喃化合物,木质素主要分解为酚类化合物。塑料热解通常通过两种机制发生(随机断裂和链端断裂),与长碳链一起产生自由基,通过氢转移反应将自由基片段转化为直链烃类化合物。塑料热解得到的大分子石蜡类化合物主要可通过两种碳阳离子机制,在沸石基催化剂上发生催化裂化产生轻质烯烃,少量的可能直接发生催化裂化和齐聚反应形成液态烷烃和烯烃。产生的轻烯烃可以与呋喃化合物通过 Diels-Alder 反应,并经脱水后

形成芳烃,同时,塑料衍生的烯烃可以单独环化、芳构化和齐聚反应获得芳烃。同样,呋喃化合物亦可以单独通过沸石催化脱羧、芳构化和齐聚反应形成芳烃,还可以通过烃池机制相互作用形成芳烃^[60]。与烃池机制相比,Diels-Alder 反应是共催化裂解过程中的主要反应途径。此外,酚类化合物通过脱水、裂解和齐聚反应亦可在沸石催化剂上单独转化为芳烃。

在焦炭形成方面,由于纤维素和半纤维素热解产生的贫氧、含氧化合物易聚合、并与酚类化合物反应生成焦炭,相对不稳定的大分子酚类化合物不能进入沸石孔内,易在催化剂表面沉积,并与小分子含氧化合物进一步聚合或反应形成焦炭。而从塑料热解得到的氢气是与作为强受体的生物质衍生含氧化合物(包括木质素衍生的酚类化合物)反应,抑制炭的形成,且呋喃化合物可以与塑料衍生的烯烃通过 Diels-Alder 反应(不是聚合反应)形成芳烃,减少焦炭形成。但焦炭的形成只能被减轻,而不能被完全消除。

Xue 等^[65]强调了模型生物质化合物(纤维素、木聚糖、木质素)和塑料在 HZSM-5 分子筛催化部位的催化作用受氢转移、Diels-Alder 反应和烃池机制的影响。研究表明,因木质素主要热解产物为酚类单体和低聚物,Diels-Alder 反应仅适用于纤维素和木聚糖生物质模型化合物,不适用于木质素。此外,木聚糖热解产生的木糖、呋喃、乙酸和双脱水糖等与纤维素解聚成的呋喃、左旋葡聚糖和双脱水糖等含氧化合物有助于通过从 PE 中提取的氢来促进 PE 的解聚。生物质模型化合物与 PE 之间的热相互作用,增加了生物质与 PE 的热解产物如双链糖、呋喃、烯烃和短链烷烃的生成,其可以通过催化剂孔道进行脱氧反应。因此,纤维素和木聚糖衍生的呋喃和 PE 衍生的轻质烯烃之间的 Diels-Alder 反应是有利的,可促进芳烃的生成。

此外,有科研人员研究了 HZSM-5 催化乙酸脱氧反应过程中的烃类池结构对烯烃和芳烃的脱氧机理^[75],结果表明木质素衍生的酚类化合物的脱氧反应受 PE 氢转移的影响,粗大木质素衍生苯酚因受沸石微孔性的阻碍,难以进入通道内的酸性位点进行催化,而是被吸附在催化剂表面,但从烯烃或 PE 衍生烷烃芳构化中转移的氢可以稳定和增强酚类化合物的裂解,从而在催化剂表面产生侧链碎片,这些碎片可以扩散到沸石的内孔中,并通过烃池机制进行脱氧生成芳烃。

3.4 废弃油脂

主要成分为甘油三酯的废弃油脂有效氢碳比为 1.5 左右,属含氧高氢碳比化合物,且其催化转化条件和木质生物质相似,是木质生物质共催化热解的较佳氢源。

Zhang 等^[76]采用 HZSM-5 微孔催化剂,对木质生物质与废弃油脂进行催化共热解的结果表明,稻秆与废弃油脂共热解能够大幅提高芳烃和烯烃的产率,热解温度为 550 °C 时的芳烃、烯烃和 C5 的产率达到 53.9%,当有效 H/C 摩尔比为 1.20 时废弃油脂的转化率为 85.6%。Wang 等^[77]采用二元催化体系对竹材剩余物和废弃润滑油在双催化床上的催化共热解研究结果表明,600 °C 的热解温度促进了挥发分的形成,加快了呋喃和酚类的产生,MgO 更有利于酚类物质的生产,特别是轻酚类化合物,提升了苯酚和 4-甲基苯酚等轻酚的选择性。与 HZSM-5 相比,通过酮化反应和羟醛缩合反应可更有效地促进脱酸,产生了仅为 2.116% 的酸以及最大产率的酮(28.805%);催化共热解后,当热解温度为 600 °C、HZSM-5/MgO = 3:2、废弃润滑油(WLO)的含量为 60%时,烃类产率(即芳烃+烯烃和烷烃)达到 70.305%。并提出反应路径,WLO 为富烃材料,可作为氢池的供氢体,起到了供氢效果;另一方面,来源于竹材废弃物(BR)热解产生的含氧化合物,其活性较高,有利于热解过程中有机挥发分的链断裂,两者共同作用提高了石化类化学品的产率。

笔者课题组^[78]以木质生物质与橡胶籽油为原料进行的催化共热解的研究结果表明,当热解温度 550 °C,催化温度 500 °C,油脂进样量 0.4 mL/min 时,其 BTXE 最高产率可达 78.77%,且苯、甲苯、二甲苯的选择性较好,焦炭收率较低。

3.5 其他

食品废弃物(FW)^[79]、微藻(NS)^[80]、废旧轮胎^[81]以及废油^[82]都可以作为供氢试剂,与生物质(玉米秸秆、竹子、蘑菇废料等)共催化热解可以明显的提高芳烃产率,两者之间存在明显的协同效应。600 °C 时,玉米秸秆和食品废弃物(FW)共催化热解产生的芳烃含量最高,蘑菇废料和废油共催化产生的 BTX 最大(64.52%),而竹子和微藻(NS)共热解产生的脂肪酸的含量最大为 50.92%,而乙酸、含氧化合物和含 N 化合物大大减少。

综上所述,不同供氢试剂协同作用下,木质生物质与其共热解的芳烃产率和选择性不同。其中:油脂和甲醇共催化热解的单环芳烃产率最高,油脂

共热解的甲苯选择性最高;塑料共催化热解的单环芳烃含量相对较少,而稠环芳烃含量较高,且塑料自身 C—C 的存在,其产生的苯和酚单体的选择性比较高,自身热解产物易发生芳构化,可促进芳烃的生成;四氢萘和甲醇只能通过催化剂的加氢脱氧能力来提高芳烃的产率,易产生更多的二甲苯。

4 展 望

木质生物质催化热解制备高品质生物油具有良好的应用前景,是其高值化利用的一条有效途径,但由于其催化热解机理复杂,生物油组分复杂、目标产物产率、选择性的影响因素较多,催化剂易结焦失活,成为目前木质生物质共催化转化面临的挑战和瓶颈。因此,如何有效地设计和改性催化剂,尤其是改善催化剂的酸度/碱度、多孔性及其孔结构、水热稳定性和抗失活性等关键特性,进一步降解含氧大分子,提高目标产物中某单一组分产品的产率和选择性(如高附加值对二甲苯),并将其从复杂产物中富集分离,将成为今后的研究方向。而且,理解木质生物质组分的热化学行为,模拟与预测不同生物质原料催化热解的选择性产物收率,是探索催化剂孔内基本反应机理的关键。要进一步研究双功能催化剂、碱催化剂和低成本催化剂在生物质催化热解中的应用潜力。同时,开展金属氧化物和非氧化物金属催化剂、金属氧化物纳米粒子等对生物油提质改性的研究也具有重要意义。此外,廉价改性试剂或助剂和化工原料的添加与采用,以及新型共催化热解技术和工艺的开发,进而更有效地提高目标产物的产率和选择性,也是今后研究的重点。

参考文献(References):

- [1] BROIDO A, NELSON M A. Char yield on pyrolysis of cellulose [J]. *Combustion and Flame*, 1975, 24: 263–268. DOI: 10.1016/0010-2180(75)90156-X.
- [2] PATWARDHAN P R, BROWN R C, SHANKS B. H. Product distribution from the fast pyrolysis of hemicellulose [J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(5): 636–643. DOI: 10.1002/cssc.201000425.
- [3] SHAFIZADEH F, FURNEAUX R H, COCHRAN T G, et al. Production of levoglucosan and glucose from pyrolysis of cellulosic materials [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, 23(12): 3525–3539. DOI: 10.1002/app.1979.070231209.
- [4] HUBER G W, IBORRA S, CORMA A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering [J]. *Chemical Reviews*, 2006, 106(9): 4044–4098. DOI: 10.1021/cr068360d.
- [5] 郑志锋,蒋剑春,戴伟娣,等. 生物质能源转化技术与应用(III)——生物质热解液体燃料油制备和精制技术 [J]. *生物质化学工程*, 2007, 41(5): 67–77. DOI: 10.3969/j.issn.1673-

- 5854.2007.05.017.
ZHENG Z F, JIANG J C, DAI W D, et al. Conversion technology and utilization of biomass energy (III). Preparation and upgrading technology of bio-oil derived from pyrolysis of biomass [J]. Biomass Chemical Engineering, 2007, 41 (5): 67-77.
- [6] PUTUN E. Catalytic pyrolysis of biomass: effects of pyrolysis temperature, sweeping gas flow rate and MgO catalyst [J]. Energy, 2010, 35 (7): 2761-2766. DOI: 10.1016/j.energy.2010.02.024.
- [7] LU Q, ZHANG Z F, DONG C Q, et al. Catalytic upgrading of biomass fastpyrolysis vapors with nano metal oxides: an analytical Py-GC/MS study [J]. Energies, 2010, 3 (11): 1805-1820. DOI: 10.3390/en3111805.
- [8] STEFANIDIS S D, KALOGIANNIS K G, ILIOPOULOU E F, et al. In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: catalyst screening on a fixed bed reactor [J]. Bioresource Technology, 2011, 102 (17): 8261-8267. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.06.032.
- [9] LU Q, XIONG W M, LI W Z, et al. Catalytic pyrolysis of cellulose with sulfated metal oxides: a promising method for obtaining high yield of light furan compounds [J]. Bioresource Technology, 2009, 100 (20): 4871-4876. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.04.068.
- [10] LIU C, KARIM A M, LEBARBIER V M, et al. Vapor phase-oxidation of acetic acid on ceria based metal oxides [J]. Topics in Catalysis, 2013, 56 (18/19/20): 1782-1789. DOI: 10.1007/s11244-013-0114-2.
- [11] TAIMOOR A A, FAVRE-REGUILLON A, VANOYE L, et al. Upgrading of biomass transformation residue: influence of gas flow composition on acetic acid ketonic condensation [J]. Catalysis Science & Technology, 2012, 2 (2): 359-363. DOI: 10.1039/c1cy00346a.
- [12] LU Q, ZHANG Y, TANG Z, et al. Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with titania and zirconia/titania based catalysts [J]. Fuel, 2010, 89 (8): 2096-2103. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.02.030.
- [13] LIM X Y, ANDRESEN J M. Pyro-catalytic deoxygenated bio-oil from palm oil empty fruit bunch and fronds with boric oxide in a fixed-bed reactor [J]. Fuel Processing Technology, 2011, 92 (9): 1796-1804. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.04.033.
- [14] 陆强, 张栋, 朱锡锋. 四种金属氯化物对纤维素快速热解的影响(I) Py-GC/MS 实验 [J]. 化工学报, 2010, 3 (4): 1018-1024.
LU Q, ZHANG D, ZHU X F. Catalytic effects of four metal chlorides on fast pyrolysis of cellulose (I): Py-GC/MS experiment [J]. CIESC Journal, 2010, 3 (4): 1018-1024.
- [15] 陆强, 张栋, 朱锡锋. 四种金属氯化物对纤维素快速热解的影响(II) 机理分析 [J]. 化工学报, 2010, 3 (4): 1025-1032.
LU Q, ZHANG D, ZHU X F. Catalytic effects of four metal chlorides on fast pyrolysis of cellulose (II): Mechanism analysis [J]. CIESC Journal, 2010, 3 (4): 1025-1032.
- [16] LU Q, DONG C Q, ZHANG X M, et al. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with ZnCl₂ to produce furfural: analytical Py-GC/MS study [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 90 (2): 204-212. DOI: 10.1016/j.jaap.2010.12.007.
- [17] LENG S, WANG X, CAI Q, et al. Selective production of chemicals from biomass pyrolysis over metal chlorides supported on zeolite [J]. Bioresource Technology, 2013, 149: 341-345. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.09.096.
- [18] 杨海平, 陈汉平, 杜胜磊, 等. 碱金属盐对生物质三组分热解的影响 [J]. 中国电机工程学报, 2009, 33 (17): 70-75. DOI: 10.13334/j.0258-8013.pcsc.2009.17.016.
YANG H P, CHEN H P, DU S L, et al. Influence of alkali salts on the pyrolysis of biomass three components [J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 33 (17): 70-75.
- [19] ZHANG Z B, LU Q, YE X N, et al. Selective production of phenolic-rich bio-oil from catalytic fast pyrolysis of biomass: comparison of K₃PO₄, K₂HPO₄, and KH₂PO₄ [J]. BioResources, 2014, 9 (3): 4050-4062. DOI: 10.15376/biores.9.3.4050-4062.
- [20] MURATA K, LIU Y, INABA M, et al. Catalytic fast pyrolysis of jatropha wastes [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 94: 75-82. DOI: 10.1016/j.jaap.2011.11.008.
- [21] AHO A, KUMAR N, ERANEN K, et al. Catalytic pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor: influence of the acidity of H-beta zeolite [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2007, 85 (5): 473-480. DOI: 10.1205/psep07012.
- [22] TO A T, RESASCO D E. Role of a phenolic pool in the conversion of m-cresol to aromatics over HY and HZSM-5 zeolites [J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 487: 62-71. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.09.006.
- [23] LU Q, GUO H Q, ZHOU M X, et al. Selective preparation of monocyclic aromatic hydrocarbons from catalytic cracking of biomass fast pyrolysis vapors over Mo₂N/HZSM-5 catalyst [J]. Fuel Processing Technology, 2018, 173: 134-142. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.01.017.
- [24] ZANG Y, DONG X, PING D, et al. Green routes for the synthesis of hierarchical HZSM-5 zeolites with low SiO₂/Al₂O₃ ratios for enhanced catalytic performance [J]. Catalysis Communications, 2018, 113 (10): 51-54. DOI: 10.1016/j.catcom.2018.05.018.
- [25] ZHANG H, LIKUN P K W, XIAO R. Improving the hydrocarbon production via co-pyrolysis of bagasse with bio-plastic and dual-catalysts layout [J]. Science of The Total Environment, 2018, 618: 151-156. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.11.045.
- [26] YANG L, MA R, MA Z, et al. Catalytic conversion of *Chlorella pyrenoidosa* to biofuels in supercritical alcohols over zeolites [J]. Bioresource Technology, 2016, 209: 313-317. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.03.029.
- [27] ADJAYE J D, BAKHSI N N. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part I: conversion over various catalysts [J]. Fuel Processing Technology, 1995, 45 (3): 161-183. DOI: 10.1016/0378-3820(95)00034-5.
- [28] AHO A, KUMAR N, ERANEN K, et al. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: influence of the zeolite structure [J]. Fuel, 2008, 87 (12): 2493-2501. DOI: 10.1016/j.fuel.2008.02.015.
- [29] KURNIA I, KARNJANAKOM S, BAYU A, et al. In-situ catalytic upgrading of bio-oil derived from fast pyrolysis of lignin over high aluminum zeolites [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 167: 730-737. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.08.026.
- [30] 鲁长波, 杨昌炎, 林伟刚, 等. 生物质催化热解的 TG-FTIR 研究 [J]. 太阳能学报, 2007, 28 (6): 638-643. DOI: 10.3321/j.issn.0254-0096.2007.06.014.
LU C B, YANG C Y, LIN W G, et al. TG-FTIR research of biomass catalytic pyrolysis [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2007, 28 (6): 638-643.
- [31] CHENG S, WEI L, ZHAO X, et al. Conversion of prairie

- cordgrass to hydrocarbon biofuel over Co-Mo/HZSM-5 using a two-stage reactor system[J]. *Energy Technology*, 2016, 4(6): 706-713. DOI: 10.1002/ente.201600323.
- [32] YANG Z, KUMAR A, APBLET A W, et al. Co-pyrolysis of torrefied biomass and methane over molybdenum modified bimetallic HZSM-5 catalyst for hydrocarbons production [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(3): 757-768. DOI: 10.1039/C6GC02497A.
- [33] MULLEN C A, BOATENG A A. Production of aromatic hydrocarbons via catalytic pyrolysis of biomass over Fe-modified HZSM-5 zeolites[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(7): 1623-1631. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b00335.
- [34] CAI Y, FAN Y, LI X, et al. Preparation of refined bio-oil by catalytic transformation of vapors derived from vacuum pyrolysis of rape straw over modified HZSM-5[J]. *Energy*, 2016, 102: 95-105. DOI: 10.1016/j.energy.2016.02.051.
- [35] VICHAPHUND S, AHT-ONG D, SRICHAROENCHAikul V, et al. Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of *Jatropha* residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods[J]. *Renewable Energy*, 2015, 79: 28-37. DOI: 10.1016/j.renene.2014.10.013.
- [36] LI X, ZHANG X, SHAO S, et al. Catalytic upgrading of pyrolysis vapor from rape straw in a vacuum pyrolysis system over La/HZSM-5 with hierarchical structure [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 259: 191-197. DOI: 10.1016/j.biortech.2018.03.046.
- [37] VESES A, PUÉRTOLAS B, CALLÉN 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. DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.01.012.
- [38] SCHULTZ E L, MULLEN C A, BOATENG A A. Aromatic hydrocarbon production from *Eucalyptus urophylla* pyrolysis over several metal-modified ZSM-5 catalysts [J]. *Energy Technology*, 2017, 5(1): 196-204. DOI: 10.1002/ente.201600206.
- [39] 李小华, 陈磊, 樊永胜, 等. Zn-P 复合改性 HZSM-5 在线催化热解获取生物油的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(5): 567-574. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2409.2015.05.008.
- LI X H, CHEN L, FAN Y S, et al. Study on preparation of refined oil by upgrading of pyrolytic vapors using Zn-P/HZSM-5 zeolite [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(5): 567-574.
- [40] LU Q, GUO H Q, ZHOU M X, et al. Monocyclic aromatic hydrocarbons production from catalytic cracking of pine wood-derived pyrolytic vapors over Ce-Mo₂N/HZSM-5 catalyst [J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 634: 141-149. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.351.
- [41] REN X Y, CAO J P, ZHAO X Y, et al. Catalytic upgrading of pyrolysis vapors from lignite over mono/bimetal-loaded mesoporous HZSM-5 [J]. *Fuel*, 2018, 218: 33-40. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.01.017.
- [42] HUANG Y, WEI L, CRANDALL Z, et al. Combining Mo-Cu/HZSM-5 with a two-stage catalytic pyrolysis system for pinesawdust thermal conversion [J]. *Fuel*, 2015, 150: 656-663. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.02.071.
- [43] BALASUNDRAM V, ZAMAN K K, IBRAHIM N, et al. Catalytic upgrading of pyrolysis vapors over metal modified HZSM-5 via in-situ pyrolysis of sugarcane bagasse: effect of nickel to cerium ratio on HZSM-5 [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.06.021.
- [44] ZHENG Y, WANG F, YANG X, 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. DOI: 10.1016/j.jaap.2017.06.011.
- [45] 郑云武, 杨晓琴, 沈华杰, 等. 改性微-介孔催化剂的制备及其催化生物质热解制备芳烃 [J]. *农业工程学报*, 2018, 34(20): 240-249. DOI: 10.11975/j.issn.1002-6819.2018.20.031.
- ZHENG Y W, YANG X Q, SHEN H J, et al. Preparation of modified hierarchical HZSM-5 catalyst and its application on pyrolysis of biomass to enhance aromatics products [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(20): 240-249.
- [46] FATHI S, SOHRABI M, FALAMAKI C. Improvement of HZSM-5 performance by alkaline treatments: comparative catalytic study in the MTG reactions [J]. *Fuel*, 2014, 116: 529-537.
- [47] 刘冬梅, 翟玉春, 马健, 等. 不同碱处理制备多级孔 HZSM-5 催化剂及噻吩烷基化性能研究 [J]. *燃料化学学报*, 2015, 43(4): 462-469. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2409.2015.04.014.
- LIU D M, ZHAI Y C, MA J, et al. Study on thiophene alkylation performance of hierarchical ZSM-5 zeolites modified by differential-alkali [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(4): 462-469.
- [48] LIU S, XIE Q, ZHANG B, et al. Fast microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of corn stover and scum for bio-oil production with CaO and HZSM-5 as the catalyst [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 204: 164-170. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.12.085.
- [49] 刘莎, 蔡忆昔, 樊永胜, 等. MCM-41 和 HZSM-5 协同催化对油菜秸秆热解的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2016, 44(10): 1195-1202. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2409.2016.10.006.
- LIU S, CAI Y X, FAN Y S, et al. Synergistic catalysis of MCM-41 and HZSM-5 on rape straw pyrolysis [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, 44(10): 1195-1202.
- [50] ADAM J, ANTONAKOU E, LAPPAS A, et al. In-situ catalytic upgrading of biomass derived fast pyrolysis vapors in a fixed bed reactor using mesoporous materials [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006, 96(1/2/3): 93-101. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.06.021.
- [51] CHEN Y X, ZHENG Y, LI M, et al. Arene production by W₂C/MCM-41-catalyzed upgrading of vapors from fast pyrolysis of lignin [J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 134: 46-51. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.12.017.
- [52] LU Q, ZHU X F, LI W Z, et al. On-line catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis products [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2009, 54(11): 1941-1948. DOI: 10.1007/s11434-009-0273-5.
- [53] TRIANTFYLLIDIS K S, ILIOPOULOU E F, ANTONAKOU E V, et al. Hydrothermally stable mesoporous aluminosilicates (MSU-S) assembled from zeolite seeds as catalysts for biomass pyrolysis [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 99(1): 132-139. DOI: 10.1016/j.micromeso.2006.09.019.
- [54] LEE E H, JEON M J, JEON J K, et al. In-situ catalytic pyrolysis of miscanthus over modified SBA-15 catalysts using Py-GC/MS [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(3): 2343-2351. DOI: 10.1166/jnn.2014.8513.
- [55] KLEIN M T, VIRK P S. Model pathways in lignin thermolysis. 1. Phenethyl phenyl ether [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1983, 22(1): 35-45. DOI: 10.1021/i100009a007.
- [56] XUE Y, ZHOU S, BAI X. Role of hydrogen transfer during

- catalytic co-pyrolysis of lignin and tetralin over HZSM-5 and HY zeolite catalysts [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(8): 4237–4250. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b00733.
- [57] YANG X L, YANG H X, HAN D G. The study of the intermediates reactions and the reaction mechanism in the thermolysis of tetraline [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1985, 1(6): 571–574. DOI: 10.3866/PKU.WHXB19850611.
- [58] 陆强, 郭浩强, 叶小宁, 等. 供氢剂作用下生物质快速热解的研究进展 [J]. *林产化学与工业*, 2017, 37(6): 1–9. DOI: 10.3969/j.issn.0253-2417.2017.06.001.
LU Q, GUO H Q, YE X N, et al. Research progress of hydrogen donor assisted fast pyrolysis of biomass [J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2017, 37(6): 1–9.
- [59] ZHANG H, CARLSON T R, XIAO R, et al. Catalytic fast pyrolysis of wood and alcohol mixtures in a fluidized bed reactor [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(1): 98–110. DOI: 10.1039/c1gc15619e.
- [60] 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. DOI: 10.1039/C0EE00341G.
- [61] ZHANG B, ZHONG Z, ZHANG J, et al. Catalytic fast co-pyrolysis of biomass and fusel alcohol to enhance aromatic hydrocarbon production over ZSM-5 catalyst in a fluidized bed reactor [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 133: 147–153. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.04.009.
- [62] JIA Q, ZHU L, FAN M, et al. Catalytic pyrolysis of lignin for directional production of P-xylene over metal oxides modified HZSM-5 catalysts [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2018. DOI: 10.6023/cjoc201803039.
- [63] CHANG R, ZHU L J, JIN F, et al. Production of bio-based p-xylene via catalytic pyrolysis of biomass over metal oxides-modified HZSM-5 zeolites [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, 93(11): 3292–3301. DOI: 10.1002/jctb.5691.
- [64] KIM B S, KIM Y M, LEE H W, et al. Catalytic co-pyrolysis of cellulose and thermoplastics over HZSM-5 and HY [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(3): 1354–1363. DOI: 10.1021/acssuschemeng.5b01381.
- [65] XUE Y, KELKAR A, BAI X L. Catalytic co-pyrolysis of biomass and polyethylene in a tandem micro-pyrolyzer [J]. *Fuel*, 2016, 166: 227–236. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.10.125.
- [66] ZHANG H, XIAO R, NIE J, et al. Catalytic pyrolysis of black-liquor lignin by co-feeding with different plastics in a fluidized bed reactor [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 192: 68–74. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.05.040.
- [67] ZHANG X, LEI H, ZHU L, et al. Enhancement of jet fuel range alkanes from co-feeding of lignocellulosic biomass with plastics via tandem catalytic conversions [J]. *Applied Energy*, 2016, 173: 418–430. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.04.071.
- [68] CHATTOPADHYAY J, PATHAK T S, SRIVASTAVA R, et al. Catalytic co-pyrolysis of paper biomass and plastic mixtures (HDPE (high density polyethylene), PP (polypropylene) and PET (polyethylene terephthalate)) and product analysis [J]. *Energy*, 2016, 103: 513–521. DOI: 10.1016/j.energy.2016.03.015.
- [69] YAO W, LI J, FENG Y, et al. Thermally stable phosphorus and nickel modified ZSM-5 zeolites for catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(39): 30485–30494. DOI: 10.1039/c5ra02947c.
- [70] LEE H W, KIM Y M, JAE J, et al. Production of aromatic hydrocarbons via catalytic co-pyrolysis of torrefied cellulose and polypropylene [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 129: 81–88. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.10.001.
- [71] LIU W W, HU C W, YANG Y T, et al. Study on the effect of metal types in (Me)-Al-MCM-41 on the mesoporous structure and catalytic behavior during the vapor-catalyzed co-pyrolysis of purescens and LDPE [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2013, 129: 202–213. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.09.002.
- [72] ZHENG Y, TAO L, YANG X, et al. Study of the thermal behavior, kinetics, and product characterization of biomass and low-density polyethylene co-pyrolysis by thermogravimetric analysis and pyrolysis-GC/MS [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 133: 185–197. DOI: 10.1016/j.jaap.2018.04.001.
- [73] LIN X, ZHANG Z, TAN S, et al. In line wood plastic composite pyrolyses and HZSM-5 conversion of the pyrolysis vapors [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 141: 206–215. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.07.071.
- [74] ZHANG X, LEI H, CHEN S, et al. Catalytic co-pyrolysis of lignocellulosic biomass with polymers: a critical review [J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(15): 4145–4169. DOI: 10.1039/C6GC00911E.
- [75] HASSAN H, LIM J K, HAMEED B H. Recent progress on biomass co-pyrolysis conversion into high-quality bio-oil [J]. *Biore-source Technology*, 2016, 221: 645–655. DOI: 10.1016/j.biortech.2016.09.026.
- [76] ZHANG H, ZHENG J, XIAO R, et al. Co-catalytic pyrolysis of biomass and waste triglyceride seed oil in a novel fluidized bed reactor to produce olefins and aromatics integrated with self-heating and catalyst regeneration processes [J]. *RSC Advances*, 2013, 3(17): 5769–5774. DOI: 10.1039/c3ra40694f.
- [77] WANG J, ZHANG B, ZHONG Z, et al. Catalytic fast co-pyrolysis of bamboo residual and waste lubricating oil over an ex-situ dual catalytic beds of MgO and HZSM-5: Analytical PY-GC/MS study [J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 139: 222–231. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.02.047.
- [78] ZHENG Y, TAO L, YANG X, 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. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.079.
- [79] ZHANG B, ZHONG Z, MIN M, et al. Catalytic fast co-pyrolysis of biomass and food waste to produce aromatics: analytical PY-GC/MS study [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 189: 30–35. DOI: 10.1016/j.biortech.2015.03.092.
- [80] CHEN W, CHEN Y, YANG H, et al. Co-pyrolysis of lignocellulosic biomass and microalgae: products characteristics and interaction effect [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 860–868. DOI: 10.1016/j.biortech.2017.09.022.
- [81] WANG Y, DAI L, FAN L, et al. Microwave-assisted catalytic fast co-pyrolysis of bamboo sawdust and waste tire for bio-oil production [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 123: 224–228. DOI: 10.1016/j.jaap.2016.11.025.
- [82] WANG J, ZHANG B, ZHONG Z, et al. Catalytic fast co-pyrolysis of mushroom waste and waste oil to promote the formation of aromatics [J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2016, 18(8): 2701–2708. DOI: 10.1007/s10098-016-1162-7.

(责任编辑 葛华忠)