

学校编码: 10384

分类号_____密级_____

学 号: 20620091151268

UDC_____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

杜氏盐藻和微晶纤维素催化转化制取生物
燃料和化学品的研究

Study on catalytic conversion of *Dunaliella salina* and
microcrystalline cellulose into biofuels and chemicals

杨 超

指导老师姓名: 方维平 教授

贾立山 教授

专 业 名 称: 化学工程

论文提交日期: 2012 年 6 月

论文答辩日期: 2012 年 6 月

学位授予日期: 2012 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2012年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为（）课题（组）的研究成果，获得（）课题（组）经费或实验室的资助，在（）实验室完成。（请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。）

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。
2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

摘要

本研究课题以杜氏盐藻生物质和微晶纤维素作为研究对象，对其催化转化制取生物质燃料和化学品进行研究，主要结果如下：

(1) 杜氏盐藻裂解过程中，适量的二氧化碳气氛有助于提高裂解液体产率。在此基础上，对裂解废弃物充分回收利用，不仅可以减少 CO_2 排放，还可以获得氢气。将杜氏盐藻 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 裂解后的固体残炭，与混合气 ($\text{CO}_2:\text{N}_2=1:2$) 在固定床反应器中进行反应。研究发现，无水蒸气和催化剂的情况下， CO_2 转化率和 CO 产率随温度升高而增加，反应温度升到 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时，分别达到了 13.75% 和 $0.19\text{ mol}/(\text{mol CO}_2)$ 。当加入水蒸气后，反应温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时， CO_2 转化率、 CO 产率分别达到 35.57% 和 $0.68\text{ mol}/(\text{mol CO}_2)$ 。水蒸气 and 高温导致了 CO_2 的高转化率。催化反应制氢是在两段控温反应器中进行的，首先是生物质炭水蒸气气化反应，反应后的混合气在 $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂上进行水煤气变换反应，最终气体产物中的 H_2 浓度比无催化剂时相对提高了 80.0%。

(2) 考察了固体酸性催化剂对杜氏盐藻加氢液化的影响。杜氏盐藻进行加氢液化过程的条件温和 ($200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 2.0 MPa 、 60 min)。与无改性的 REHY 催化剂相比，改性后的 Ni/REHY 催化剂催化效果最佳，生物油产率相对增加了 40.0%。通过 H_2 -TPD 和 XRD 等表征方法对 Ni/REHY 催化剂进行详细研究，结果表明， Ni/REHY 催化剂是具有双功能的催化剂，在加氢和裂解过程中起重要作用，氢气气氛下达到脱氧脱硫效果，从而改善了生物油品性质。生物油中的氧和硫含量相对杜氏盐藻降低，热值增加到 30.11 MJ/Kg 。通过 GC-MS 分析，生物油的主要成分为酯类和甘油，生物油品质得到提高。

(3) 考察了杜氏盐藻接种培养基预处理过程和催化剂对微晶纤维素降解制取化学品的影响。在微晶纤维素催化降解前，使用杜氏盐藻接种培养基进行预处理，发现微晶纤维素结晶度降低。相比于未预处理的微晶纤维素，预处理后的微晶纤维素催化降解率相差不多。而液体产物中乙酰丙酸含量最多达到 15.5%，醇类物质提高到 19.6%，环状化合物相对降低。催化剂对微晶纤维素降解后液体成分的影响明显。732 型强酸性阳离子交换树脂催化降解微晶纤维素，

液体产物主要成分为有机酸且达到 19.0%。HZSM-5 催化剂催化降解微晶纤维素，降解率为 87.6%，低于 732 型强酸性阳离子交换树脂，但是液体产物中乙酰丙酸含量达到 58.5%。当 2%Pt/HZSM-5 和 732 型强酸性阳离子交换树脂两种催化剂同时催化降解微晶纤维素，乙酰丙酸的含量降低到 13.1%；而环状物质含量相对增加。

关键词：杜氏盐藻 裂解 加氢液化 微晶纤维素 生物油

Abstract

The aim of this thesis was to study the catalytic conversion of *Dunaliella salina* and microcrystalline cellulose into biofuels and chemicals. The results are as follows:

(1) The proper amount of CO₂ contributed to the increase of liquid yield from the pyrolysis of *Dunaliella salina*. Simultaneously, biomass char, by-product of *Dunaliella salina* pyrolysis at a final pyrolysis temperature of 500 °C, was used as feedstock material in this study. The process not only mitigated CO₂ emission and made use of residual biomass char, but also created H₂. The reactions of biomass char with mix-gas (CO₂:N₂=1:2) were performed in a fixed-bed reactor. The CO₂ conversion and CO yield without steam and catalyst reached about 13.75% and 0.19 mol/(mol CO₂) at 700 °C, respectively. The CO₂ conversion and CO yield were up to 35.57% and 0.68 mol/(mol CO₂), respectively, when the steam was added at 700 °C. Steam and high temperature led to high CO₂ conversion. The catalytic reaction obtained H₂ was performed in a reactor of two temperature control. Firstly, the steam gasification of biomass char was happened, and then water gas shift reaction of the mix-gas was happened on Au/Al₂O₃ catalyst. The H₂ concentration increased 80.0%, compared without catalyst.

(2) The hydro-liquefaction of *Dunaliella salina* over solid acid catalyst was examined under moderate conditions (200 °C、2.0 MPa、60 min). The significant increment of bio-oil yield was obtained over Ni/REHY catalyst, increasing about 40.0% compared without modified REHY. H₂-TPD and XRD demonstrated that Ni/REHY as bifunctional catalyst played roles in hydrogenation and cracking, and further achieved the deoxygenation and desulfurization of *Dunaliella salina* under hydrogen gas, improved the bio-oil properties. The oxygen and sulfur contents of bio-oils decreased relative to *Dunaliella salina*, and the HHV significantly increased to 30.11 MJ/Kg. From GC/MS, the dominant compounds of the bio-oils were found to be esters, glycerins. The qualities of bio-oils were greatly improved.

(3) The effects of pretreated process and catalysts on the degradation of microcrystalline cellulose into chemicals were investigated. Microcrystalline cellulose was pretreated in inoculated medium (medium inoculated with *Dunaliella* algae), that resulted to the decrease of microcrystalline cellulose crystallinity. Compared with no-pretreated microcrystalline cellulose, the degradation rate of pretreated microcrystalline cellulose was almost similar, but the liquid component of catalytic degradation had a change. The content of levulinic acid was up to 15.5%. The alcohols increased accordingly and could be up to 19.6%. However, there was a corresponding decrease of the content of cyclic compounds. Different catalysts had significant effects on the liquid component derived from the degradation of microcrystalline cellulose. During the catalytic degradation of microcrystalline cellulose, organic acids were the main component of liquid products through using 732#strong acid cation-exchange resin, and up to 19.0%. The degradation rate using HZSM-5 catalyst was up to 87.6% but it was lower than using Resin catalyst. However, the content of Levulinic acid was up to 58.5%. When 2%Pt/HZSM-5 and 732#strong acid cation-exchange resin catalysts were utilized at the same time, the content of Levulinic acid decreased to 13.1%, while the content of cyclic compound decreased.

Key Words: *Dunaliella salina*, pyrolysis; hydro-liquefaction; microcrystalline cellulose; bio-oil

目 录

第一章 文献综述	1
1.1 引言	1
1.2 生物质能源	1
1.2.1 生物质定义.....	1
1.2.2 生物质特点.....	2
1.2.3 生物质利用.....	3
1.3 微藻类生物质	4
1.3.1 微藻类生物质的优点.....	4
1.3.2 微藻类生物质发展与研究状况.....	7
1.4 纤维素类生物质	10
1.4.1 纤维素的结构特征.....	11
1.4.2 纤维素的发展与研究状况.....	11
1.5 本论文研究目的和内容	13
第二章 杜氏盐藻裂解	14
2.1 引言	14
2.2 实验部分	14
2.2.1 实验材料与试剂.....	14
2.2.2 实验仪器.....	15
2.2.3 催化剂的制备.....	16
2.2.4 反应性能评价.....	16
2.2.4.1 装置流程.....	16
2.2.4.2 实验分析.....	18
2.2.5 实验表征方法.....	19
2.2.5.1 元素分析 (EA) 测试.....	19
2.2.5.2 扫描电镜 (SEM) 测试.....	19
2.2.5.3 透射电镜 (TEM) 测试.....	19
2.2.5.4 X-射线粉末衍射 (XRD) 测试.....	19

2.3 结果与讨论	20
2.3.1 杜氏盐藻直接裂解.....	20
2.3.1.1 气氛对杜氏盐藻裂解的影响.....	20
2.3.1.2 温度对杜氏盐藻裂解的影响.....	21
2.3.2 生物质炭的气化.....	24
2.3.3 生物质炭水蒸气催化气化.....	27
2.3.3.1 生物质炭水蒸气气化.....	27
2.3.3.2 生物质炭催化气化.....	28
2.4 本章小结	31
第三章 杜氏盐藻液化	32
3.1 引言	32
3.2 实验部分	32
3.2.1 实验材料与试剂.....	32
3.2.2 实验仪器.....	34
3.2.3 催化剂的制备.....	34
3.2.4 反应性能评价.....	35
3.2.4.1 装置流程.....	35
3.2.4.2 产物分析.....	35
3.2.5 实验表征方法.....	37
3.2.5.1 热重分析 (TGA)	37
3.2.5.2 BET 测试.....	37
3.2.5.3 傅立叶变换红外光谱 (FTIR)	37
3.2.5.4 程序升温脱附 (H ₂ -TPD) 测试.....	37
3.3 结果与讨论	38
3.3.1 REHY 分子筛催化液化杜氏盐藻.....	38
3.3.2 改性的 REHY 分子筛催化液化杜氏盐藻.....	41
3.3.2.1 改性催化剂对杜氏盐藻加氢液化的影响.....	41
3.3.2.2 生物油的分析.....	42
3.3.2.3 催化剂的分析.....	48
3.4 本章小结	51
第四章 微晶纤维素降解	52

4.1 引言	52
4.2 实验部分	52
4.2.1 实验材料与试剂.....	52
4.2.2 实验仪器.....	53
4.2.3 催化剂的制备.....	53
4.2.4 反应性能评价.....	53
4.2.5 实验表征方法.....	54
4.3 结果与讨论	55
4.3.1 杜氏盐藻接种培养基预处理对微晶纤维素的影响.....	55
4.3.2 催化剂对微晶纤维素降解率的影响.....	56
4.3.3 微晶纤维素降解的液体产物分析.....	57
4.3.4 催化剂对微晶纤维素降解的液体产物影响.....	64
4.4 本章小结	67
第五章 结论	68
参 考 文 献	69
附 录	79
致 谢	80

Contents

Chapter 1 Introduction.....	1
1.1 Introduction.....	1
1.2 Biomass energy.....	1
1.2.1 Definition of biomass.....	1
1.2.2 Characteristic of biomass.....	2
1.2.3 Utilization of biomass.....	3
1.3 Microalgae.....	4
1.3.1 Characteristic of microalgae.....	4
1.3.2 Current development and research on microalgae.....	7
1.4 Cellulose.....	10
1.4.1 Structural characteristic of cellulose.....	11
1.4.2 Current development and research on cellulose.....	11
1.5 Significance and content of this thesis.....	13
Chapter 2 Pyrolysis of <i>Dunaliella salina</i>.....	14
2.1 Introduction.....	14
2.2 Experimental.....	14
2.2.1 Materials and reagents.....	14
2.2.2 Apparatus.....	15
2.2.3 Catalyst preparation.....	16
2.2.4 Evaluation of reaction performance.....	16
2.2.4.1 Experimental process.....	16
2.2.4.2 Analyzing condition.....	18
2.2.5 Characterization measurements.....	19
2.2.5.1 Elemental analysis.....	19
2.2.5.2 SEM analysis.....	19
2.2.5.3 TEM analysis.....	19
2.2.5.4 XRD analysis.....	19

2.3 Results and discussion.....	20
2.3.1 Direct pyrolysis of <i>Dunaliella salinia</i>	20
2.3.1.1 Effect of atmosphere on the pyrolysis of <i>Dunaliella salinia</i>	20
2.3.1.2 Effect of temperature on the pyrolysis of <i>Dunaliella salinia</i>	21
2.3.2 Gasification of biomass char.....	24
2.3.3 Steam catalytic gasification of biomass char.....	27
2.3.3.1 Steam gasification of biomass char.....	27
2.3.3.2 Catalytic gasification of biomass char.....	28
2.4 Summary.....	31
Chapter 3 Liquefaction of <i>Dunaliella salinia</i>.....	32
3.1 Introduction.....	32
3.2 Experimental.....	32
3.2.1 Materials and reagents.....	32
3.2.2 Apparatus.....	34
3.2.3 Catalyst preparation.....	34
3.2.4 Evaluation of reaction performance.....	35
3.2.4.1 Experimental process.....	35
3.2.4.2 Product analysis.....	35
3.2.5 Characterization measurements.....	37
3.2.5.1 TGA analysis.....	37
3.2.5.2 BET analysis.....	37
3.2.5.3 FTIR analysis.....	37
3.2.5.4 H ₂ -TPD analysis.....	37
3.3 Results and discussion.....	38
3.3.1 REHYcatalytic liquefaction of <i>Dunaliella salinia</i>	38
3.3.2 REHY-modified catalytic liquefaction of <i>Dunaliella salinia</i>	41
3.3.2.1 Effect of REHY-modified on liquefaction of <i>Dunaliella salinia</i>	41
3.3.2.2 Analysis of bio-oil.....	42
3.3.2.3 Analysis of catalyst.....	48
3.4 Summary.....	51
Chapter 4 Degradation of microcrystalline cellulose	52

4.1 Introduction.....	52
4.2 Experimental.....	52
4.2.1 Materials and reagents.....	52
4.2.2 Apparatus.....	53
4.2.3 Catalyst preparation.....	53
4.2.4 Evaluation of reaction performance.....	53
4.2.5 Characterization measurements.....	54
4.3 Results and discussion.....	55
4.3.1 Effects of pretreatment on microcrystalline cellulose.....	55
4.3.2 Effects of catalysts on the degradation rate of microcrystalline cellulose..	56
4.3.3 Analysis of liquid products.....	57
4.3.4 Effects of catalysts on liquid products.....	64
4.4 Summary.....	67
Chapter 5 Conclusion.....	68
References.....	69
Appendix.....	79
Acknowledgments.....	80

第一章 文献综述

1.1 引言

能源是当今社会赖以生存和发展的基础，也是国民经济发展的必备资源和重要战略物资。随着社会经济的飞速发展，人类对能源的需求趋势也随之改变。20 世纪 70 年代以来，石油价格不断上涨，表明能源的供应已无法满足社会的快速发展。据预测，在资源保证供应年限方面，我国化石燃料的储采比（可采年限），煤炭为 45 年，石油为 11.3 年，天然气为 27 年。近些年来，我国石油消耗量增加了 90%，天然气增加 250%，但可采储量增加有限^[1]。随着能源消耗量的不断增加，有限的常规化能源，如石油、天然气等日趋紧缺，价格也日渐昂贵（可能引起政治和军事冲突^[2]），再加上石油、煤炭和天然气等化石能源的不可再生性和环境恶化效应，迫使人类不得不重新审视和调整化石能源发展战略。于是合理开发和利用新型洁净的可再生能源成为 21 世纪全球紧迫的问题。

提高能源效率和发展可再生能源已成为全球共识，世界各国都将推动可再生能源的发展当作 21 世纪的基本发展战略。国际上将可再生能源划分为传统可再生能源和新可再生能源。传统可再生能源主要包括大水电和直接燃烧的生物质能，新可再生能源主要指现代小水电、太阳能、风能、生物质能、地热能、海洋能和固体废弃物等^[3]。生物质能因其二氧化碳“零排放”、存储量大、可再生和利用方式多元化等独特优点而备受青睐。

1.2 生物质能源

1.2.1 生物质定义

生物质能是太阳能以化学能形式储存在生物质中的能量形式，直接或间接地来源于绿色植物的光合作用^[4]，可转化为常规的固态、液态和气态燃料，是以生物质为载体的可再生能源。生物质是指通过光合作用而形成的各种有机体，是地球上最广泛存在的物质。它包括所有的动物、植物（农林作物等）、微生物、藻类，以及由这些物质派生、排泄和代谢的许多有机质，如动物粪便、农林作

物废弃物、生活污水、工业有机废水和城市固体废物等^[5, 6, 7]。

1.2.2 生物质特点

生物质能一直是人类赖以生存的重要能源，是仅次于煤炭、石油和天然气而居于世界能源消费总量第四位的能源，在整个能源系统中占有重要地位。生物质主要具有以下几个特点：

(1) 可再生性、燃料总量丰富

生物质再生周期比较短，资源丰富，可保证能源的永续利用。现在地球陆地和海洋每年生产的干生物质总量约 1400 亿~1800 亿吨，把它换算成燃料，大约相当于目前世界总能耗的 10 倍。我国可开发为能源的生物质资源到 2010 年可达 3 亿吨。随着农林业的发展，特别是炭薪林的推广，生物质资源还将越来越多^[8]。

(2) 低污染性

生物质是一种清洁的低碳燃料，与矿物燃料相比，含硫量和含氮量低、灰分低，开发能源过程中导致空气污染和酸雨现象的趋势明显降低。同时，生物质利用过程中二氧化碳的净排放量为零^[9, 10]，这对于缓解日益严重的“温室效应”具有重要意义^[9]。

(3) 广泛分布性、多样性

生物质资源分布广、产量大，不受天气和自然条件的限制，只要有生命的地方即有生物质存在。生物质能种类的多样性促成其利用方式的多样性。生物质能有气体（如沼气、生物质气化气、氢气等）、液体（如生物柴油、生物油等）、固体（成型燃料）等形式，还可以气化发电^[8]。

(4) 生物质具有挥发分高、炭活性高的优点。然而生物质单位质量热值较低，而且一般生物质中水分含量大而影响了生物质的燃烧和热裂解特性。资源分散，季节性强，质量密度和能量密度低，收集、运输、储存及处理难度大等是生物质能利用的主要困难^[11]。

1.2.3 生物质利用

不同生物质资源在物理化学方面存在差异，从而导致生物质能的转化利用形式变化多样。生物质能源转换为生物质燃料主要包括生物转换、化学转换和物理转换三大类转换技术^[12]，而生物质热化学转化技术是生物质能源转换利用研究中的一个重点。利用热化学转化技术得到气体燃料、液体燃料、固体燃料和化学品衍生物，该过程高效且经济^[13]。

生物质直接燃烧是将生物质直接作为燃料在空气中进行燃烧，将生物质中的化学能转换成热能、机械能或电能的过程。该过程具有技术成熟、设备简单、燃烧后灰分用途广泛等优点。各种类型的生物质都可以进行燃烧，然而实践中只有水分含量少于 50% 的生物质，其燃烧过程才可行^[14]。在很多情况下，生物质燃烧前都需要进行一些预处理，如干燥、粉碎、研磨等，从而加大了成本^[15, 16]。生物质气化是指生物质在较高温度（700-900 °C）下，利用氧气或含氧物质作为气化剂（如空气、氧气、水、二氧化碳）将生物质中的碳氧化生成 CO、H₂、CH₄ 等可燃气体的过程。该气体主要作为燃料使用，可直接燃烧或用作燃气轮机、内燃机燃料以发电，也可以用来合成一些化学燃料，是生物质清洁利用的一种主要形式^[17, 18, 19]。生物质热解又称裂解，是指生物质在无氧或缺氧条件下利用热能切断大分子的有机物、碳氢化合物，使之转变为含碳数较少的低分子量物质的过程。生物质热解有比较高的燃料能源转化率，并可以通过调节热解条件而取得最大的气体燃料、液体油和焦炭的产量^[20]。该技术是一种很有开发前景的生物质应用技术。热化学液化法主要包括高压液化和热裂解液化，是将生物质固态的大分子有机聚合物原料转化为液体产物的热化学过程。该方法的优点是原料不需要进行脱水和粉碎等步骤，反应温度相对较低，液体产品易储存、运输^[13]。

生物质直接转化得到的生物质油是可再生环境友好的资源，然而其组分复杂、燃料品质差，与化石燃料相比具有^[21]：含碳、氢量低，含氧量高，导致热值低；pH 值小，显酸性；含灰分高；含水分高；稳定性差等特点，直接用它来取代传统的石油燃料受到了限制。需要对生物油进一步精制，提高品质，提高其燃料性质或提炼高附加值化学品，如采用催化加氢、催化裂解等处理才能用作燃料。而采用合适的催化剂应用到生物质转化中，得到生物油的同时提高生物油品性质。所以，催化转化生物质制生物燃料和化学品成为当前的关注点。

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士学位论文摘要库