

Study on Catalytic Properties of Mesoporous $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ Composite Oxide in the High-Pressure Liquefaction of Bagasse

Junjiang Teng, Ning Li*, Xiaohua Zhang, Xue'en Liu

School of Chemical Engineering, Guangdong University of Petrochemical Technology, Maoming Guangdong
Email: *985882939@qq.com

Received: Aug. 27th, 2017; accepted: Sep. 10th, 2017; published: Sep. 19th, 2017

Abstract

Cationic surfactant CTAB as organic template agent mesoporous, $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ (B = Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}) perovskite-type oxide were synthesized by co-precipitation method. The crystalline structures, surface topography, superficial area, pore size distribution and surface properties were characterized by XRD, FI-IR, BET and temperature programmed technology; at the same time, the catalytic performances of B-site ions replaced of mesoporous $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ perovskite and liquefaction product distributions and yield of liquefied oil in the process were studied. The results showed that Mn^{2+} ions replaced of mesoporous $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$ characteristic diffraction peaks relatively stronger, higher degree of crystallinity of the sample, preferably channel, having a larger specific surface area, is $21.98 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and the most probable pore size is 32.27 nm and stronger surface conductivity and oxygen species alkaline center, the yield of liquefied oil is 59.68% and rate of residue is 12.62% on bagasse high-pressure liquefaction reaction. At the same time, the main components of liquefied products are p-ethyl phenol, phenol, p-benzyl alcohol and o-guaiacol.

Keywords

B-Site Ion, Mesoporous Perovskite, Bagasse Liquefaction

B位离子的种类对介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 复合氧化物的催化性能影响

滕俊江, 李凝*, 张晓华, 刘薛恩

广东石油化工学院化学工程学院, 广东 茂名

*通讯作者。

Email: *985882939@qq.com

收稿日期: 2017年8月27日; 录用日期: 2017年9月10日; 发布日期: 2017年9月19日

摘要

十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为模板剂,以共沉淀法分别制备了介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ ($\text{B} = \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$)钙钛矿复合氧化物,用XRD、FT-IR、BET和程序升温等技术对复合氧化物的晶相结构、表面积、孔径分布及表面性能等进行了表征,同时在蔗渣高压液化反应中探讨了B位离子种类对介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 催化活性和液化产物分布及液化油产率的影响。结果表明, Mn^{2+} 离子掺杂制备的介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 特征衍射峰相对较强,样品的结晶度较高,孔道较好,具有较大的比表面积,为 $21.98 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,最可几孔径为 32.27 nm ,表面存在较强的氧化物种传导性和碱性中心,在蔗渣高压液化反应中液化油产率为 59.68% ,残渣率为 12.62% 。液化产物主要成分是对乙基苯酚、苯酚、对苯甲醇、邻愈创木酚。

关键词

B位离子, 介孔钙钛矿, 蔗渣液化

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Open Access

1. 引言

生物质能源利用转化技术主要集中在经不同转化途径的生物质固化、生物质气化和液化技术的研究开发[1] [2],其中生物质液化制备生物柴油、乙醇和二甲醚等,可以替代石油能源产品,有望成为车用替代燃料[3]。生物质直接液化技术包超临界液化、常压催化液化和高温高压液化三种,而高压液化取决于温度、压力、溶剂、催化剂等因素,特别是催化剂直接影响液化产物的分布[4] [5] [6] [7] [8]。生物质液化催化剂主要有均相催化剂和多相催化剂,均相催化剂有酸和碱催化剂。均相催化剂由于难以回收和腐蚀性强,对设备要求高而受到限制[9],多相催化剂有金属催化剂和分子筛等,该类催化剂易回收,但在生物质裂解过程中形成的烯烃或小分子进入催化剂内部而形成结焦而失活[10]。钙钛矿复合氧化物具有高的结构稳定性,催化活性主要取决于B位阳离子,同时其表面的吸附氧也是催化反应中的活性物质[11] [12] [13]。B位离子经过不同金属离子掺杂后,其晶格氧含量会有所增加,催化剂性能提高[14] [15]。如KJung-Min等[16]制备的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 就显示了更好的氧吸附能力和催化能力,对消除催化剂表面结焦具有重要意义。课题组前期研究结果表明, $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{NiO}_3$ 复合氧化物在蔗渣高压液化反应中能提高液化率和具有较好的抗结焦能力,并有利于小分子物质的生成[17]。因此为了探讨B位离子的种类催化性能的影响,本文采用共沉淀法制备B位不同离子的介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 钙钛矿复合氧化物,考察了B位不同金属离子的催化剂对蔗渣高压液化的催化性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 样品制备

采用共沉淀法制备B位不同离子的介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ ($\text{B} = \text{Mn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}$)钙钛矿型催化剂。

将硝酸镧、硝酸镨和硝酸镍按物质的量为 0.6:0.4:1 的摩尔比配制混合溶液, 缓慢滴加氨水溶液至 pH = 8~9, 共沉淀开始就加入定量的 CTAB (硝酸镧:CTAB = 9:1), 抽滤, 沉淀物在 80℃ 下干燥, 550℃ 预烧 6 h 以除去有机模板剂, 然后 750℃ 煅烧 3 h, 最后得到的样品记为 LPN。

B 位离子为 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 的制备方法同上, 将得到的样品分别记为 LPMn、LPCu、LPCo、LPFe、LPNi。

2.2. 催化剂的表征

XRD 采用荷兰 PANalytical B.V. 公司 X' Pert PRO X 衍射仪进行。实验条件: Cu-K α 射线($\lambda = 0.154056$ nm), 功率为 40 KV \times 30 mA, 扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$, 小角扫描范围 $2\theta = 0.5^\circ \sim 1^\circ$ 。N₂ - 吸附 - 脱附使用美国 Micromeritics 公司的 ASAP2020 型全自动物理化学吸附仪对催化剂进行比表面测定, 吸附质为 N₂, 吸附温度为 77 K。TPR 和 CO₂-TPD 在天津先权公司生产 TP-5076 多用吸附仪上进行。TPR: 以 V(H₂):V(N₂) = 1:9 的混合气为还原气, 将 100 mg 催化剂置于石英管反应器的恒温段中, 通入 N₂ (30 mL/min) 在 300℃ 恒温处理 30 min, 冷却至室温后, 切换为 H₂/N₂ 还原气, 待基线平稳后, 以 10℃/min 的速率程序升温至 800℃ 进行还原反应。TPD: 将 100 mg 催化剂置于石英管反应器的恒温段中, 通 N₂ (30 mL/min) 在 300℃ 恒温处理 30 min, 冷却至室温后, 切换为 CO₂ 吸附气, 在 40℃ 吸附 30 min, 切换为 N₂ 吹扫 30 min, 待基线平稳后, 以 10℃/min 的速率程序升温至 300℃ 进行脱附反应。FT-IR 光谱分析在 Nicolet 5700 型红外光谱仪上进行, 样品与 KBr 混合研磨后压片, 在 4000~400 cm⁻¹ 采集图谱。采用德国 Netzsch-DSC204 型热分析仪进行, 先将样品进行研磨 10 min, 反应气为含 10% O₂ (体积分数) 及保护气 N₂ 的混合气, 气体总流速为 100 mL/min, TG 测试范围升温范围从室温到 700℃, 升温速率为 5℃/min。

2.3. 催化活性测定

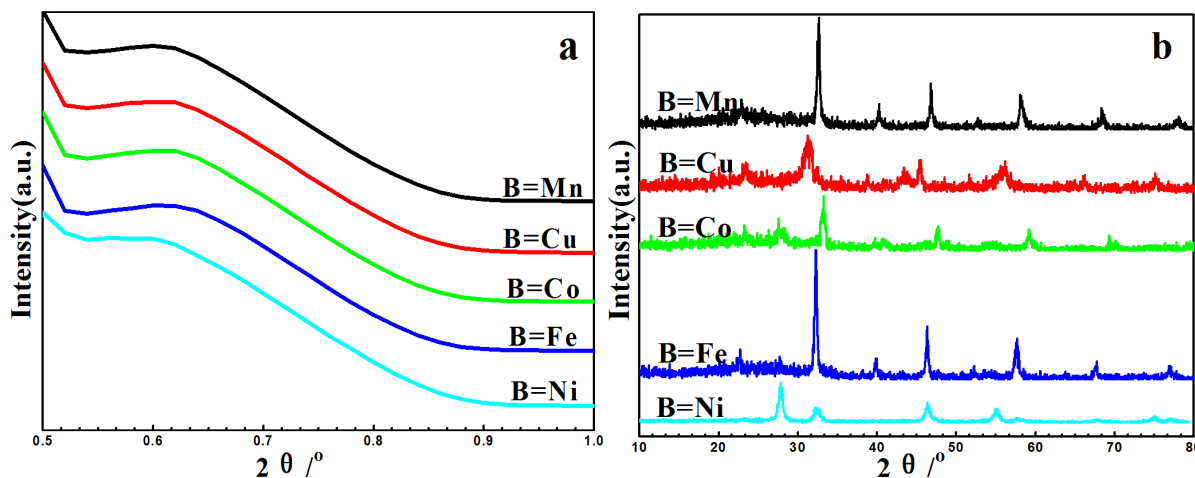
称量 10.00 g 经粉碎的蔗渣原料(粒径不大于 0.28 μ m) 加入到 250 mL 不锈钢圆柱形高压反应釜内, 并加入 150 mL 蒸馏水作为液化反应介质。用 N₂ 置换(连续操作 3 次) 余留在高压反应釜内的空气, 置换结束后, 在 N₂ (0.1 Mpa) 气氛下将反应体系密闭。开启机械搅拌器以 300 r·min⁻¹ 恒速搅拌, 加热至 350℃ 恒温反应时间 30 min 后, 冷至室温, 分离油相, 产物组成用 GCMS-QP2010 型 GC-MS 测定, 色谱柱为 Rxi-5SiLMS (30m \times 0.25 mm \times 0.25 μ m), 分流比 1:1, 程序升温, 进样器温度 200℃, 检测器温度 250℃。

3. 结果与讨论

3.1. B 位离子种类对介孔 La_{0.6}Pr_{0.4}BO₃ 结构的影响

La_{0.6}Pr_{0.4}BO₃ 钙钛矿催化剂的小角和广角的 X 射线衍射如图 1a 和图 1b。小角 XRD 在 0.59°~0.62° 范围内都出现一个弥散的衍射峰, 样品均形成了介孔结构, B 位离子的半径不同形成的主相特征衍射峰位置稍有差异。广角 XRD 谱图中各样品均在相应的位置出现了主相钙钛矿型氧化物特征衍射峰, 表明均形成了钙钛矿结构。B 位离子为 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 制备的复合氧化物的特征衍射峰相对较强, 合成样品的结晶度较高, 而 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 掺杂制备的复合氧化物的特征衍射峰强度相对较弱, 这可能是由于材料晶格缺陷增多, 从而使衍射峰强度降低[18]。同时在 31.5° 钙钛矿的特征衍射峰位置出现了偏移现象, 这主由于 B 位离子半径不同, 形成的钙钛矿结构并不是像标准钙钛矿那样完全匹配, 而是出现一定的拉伸和旋转, 产生畸变导致晶胞参数变大或者变小, 从而出现偏移现象。

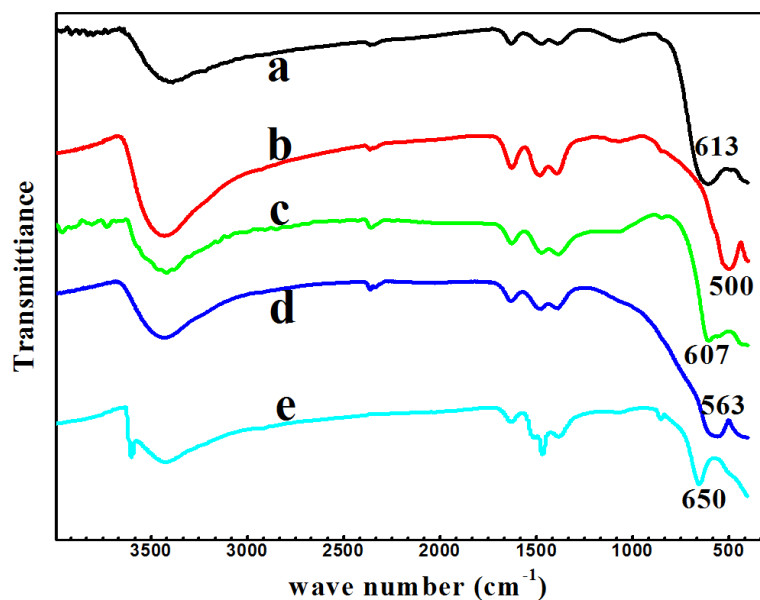
图 2 是 B 位不同离子的 La_{0.6}Pr_{0.4}BO₃ (B = Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+}) 钙钛矿催化剂的红外谱图。ABO₃ 钙钛矿的基本结构单元是 BO₆ 八面体, BO₆ 八面体之间的间隙原子是 A 位阳离子。BO₆ 八面体的红外谱图有 6 个简正振动模式[19], B-O 键伸缩振动模式在 600 cm⁻¹ 附近, B-O 键弯曲振动模式在 400 cm⁻¹ 附近。



(B = Mn:La_{0.6}Pr_{0.4}MnO₃; B = Cu:La_{0.6}Pr_{0.4}CuO₃; B = Co:La_{0.6}Pr_{0.4}CoO₃; B = Fe:La_{0.6}Pr_{0.4}FeO₃; B = Ni:La_{0.6}Pr_{0.4}NiO₃)

Figure 1. The low-angle (a) and wide-angle (b) XRD patterns of La_{0.6}Pr_{0.4}BO₃

图 1. La_{0.6}Pr_{0.4}BO₃ 的小角 XRD 谱图(a)和广角 XRD 谱图(b)



(a: La_{0.6}Pr_{0.4}MnO₃; b: La_{0.6}Pr_{0.4}CuO₃; c: La_{0.6}Pr_{0.4}CoO₃; d: La_{0.6}Pr_{0.4}FeO₃; e: La_{0.6}Pr_{0.4}NiO₃)

Figure 2. The infrared absorption spectra of samples

图 2. 样品的红外吸收光谱图

La_{0.6}Pr_{0.4}MnO₃、La_{0.6}Pr_{0.4}CuO₃、La_{0.6}Pr_{0.4}CoO₃、La_{0.6}Pr_{0.4}FeO₃ 和 La_{0.6}Pr_{0.4}NiO₃ 分别在 600 和 400 cm⁻¹ 附近均有红外吸收峰，表明都形成了钙钛矿结构。B 位为 Mn²⁺ 离子的钙钛矿复合氧化物在 613 cm⁻¹ 处的振动峰较强，表明其形成了晶相更完整的钙钛矿结构，而其它离子由于半径大小关系也出现了一定偏移，结果与 XRD 一致。

3.2. B 位离子掺杂的介孔 La_{0.6}Pr_{0.4}BO₃ 元素分析

从各样品元素含量测试分析结果中可知，五种复合氧化物中 Mn、Cu、Co、Fe、Ni 各元素质量百分比分别为 23.21%、13.41%、11.45%、21.50%、3.42%，Ni 元素质量百分比为只有 3.42%，表明 Ni 元素没有完全掺杂进入钙钛矿晶格中；Cu²⁺、Co²⁺ 离子掺杂制备的两种催化剂中 Br 元素质量百分比分别为

6.42%、2.46%，有机模板剂 CTAB 未除尽。 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 相比于其他四种不同 B 位离子的钙钛矿催化剂，Mn 元素质量百分含量比较大(23.21%)，表明 Mn 元素已完全掺杂进入钙钛矿晶格中。

3.3. B 位离子的种类对介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 的表面积及孔径分布影响

图 3、图 4 分别是 B 位不同离子的介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 钙钛矿催化剂的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线。各样品都具有典型的 IV 型吸附等温线，表明样品属于介孔结构特征[20]。除了 Co^{2+} 离子掺杂制备的 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 的 N_2 吸附-脱附等温线外，其余四种样品的吸附-脱附等温线在较高相对压力区域 N_2 吸附-脱附量有个突跃点，没有表现出任何吸附限制，产生了明显的毛细管凝聚现象[21]；而 Co^{2+} 离子掺杂制备的 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 的 N_2 吸附-脱附等温线随着压力升高表现出一定量的吸附限制。表 1 是各样品的比表面积、孔容、和孔径大小，结果表明， $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 比表面积和最可几孔径较大，这是因为 Mn^{2+} 能完全进入到 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 结构中，粒径较小，孔道发达，没有残留的模板剂。

3.4. B 位离子的种类对介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 的还原和 CO_2 吸附特性影响

图 5 是 B 位不同离子的介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 钙钛矿催化剂的 H_2 -TPR 谱图。样品均有两个还原峰， $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 出现的还原峰，对应的还原温度分别为 396°C 和 784°C ，分别归属于为 Mn^{4+} 还原为 Mn^{3+} 和

Table 1. Structure parameters and specific surface area of mesoporous $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$

表 1. 介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 的比表面积和结构参数

Sample	$S_{\text{BET}}(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$V(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	D(nm)
$\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$	21.98	0.1774	32.27
$\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CuO}_3$	9.711	0.04925	20.29
$\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CoO}_3$	11.58	0.04877	16.85
$\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{FeO}_3$	5.402	0.03173	23.50
$\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{NiO}_3$	21.36	0.1209	22.64

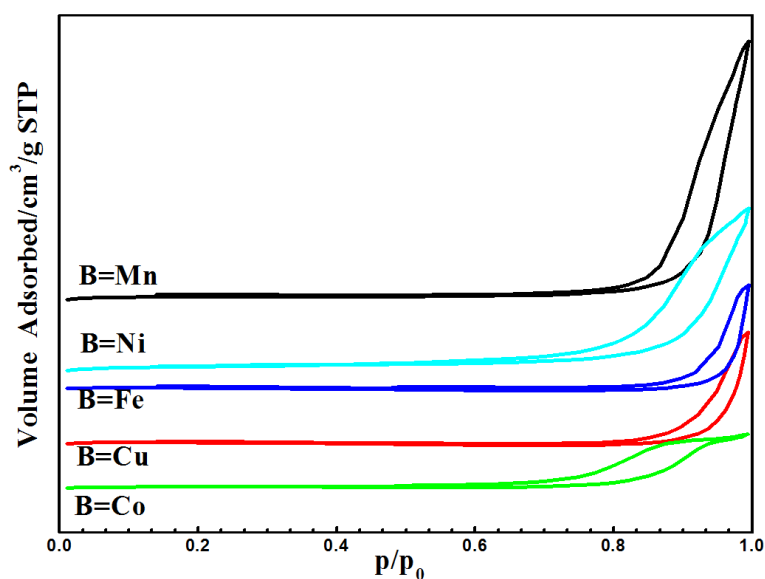
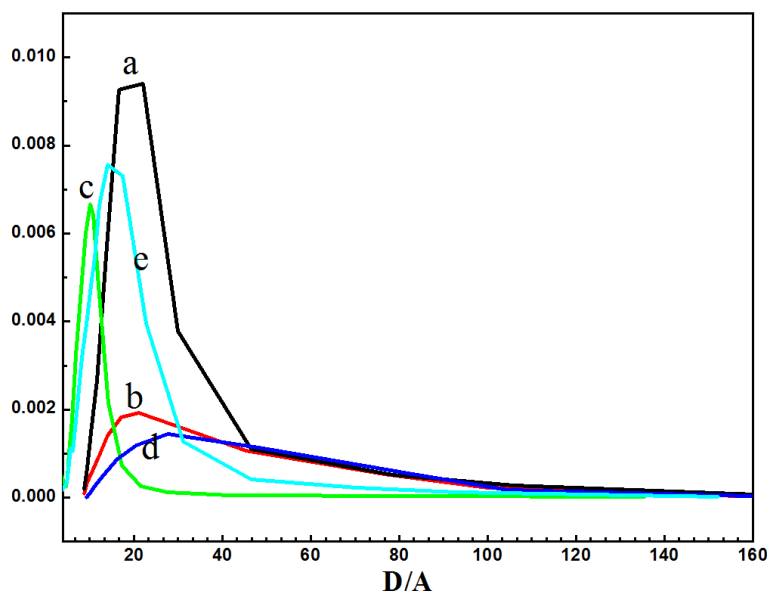


Figure 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms curves of ion doping of mesoporous $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$

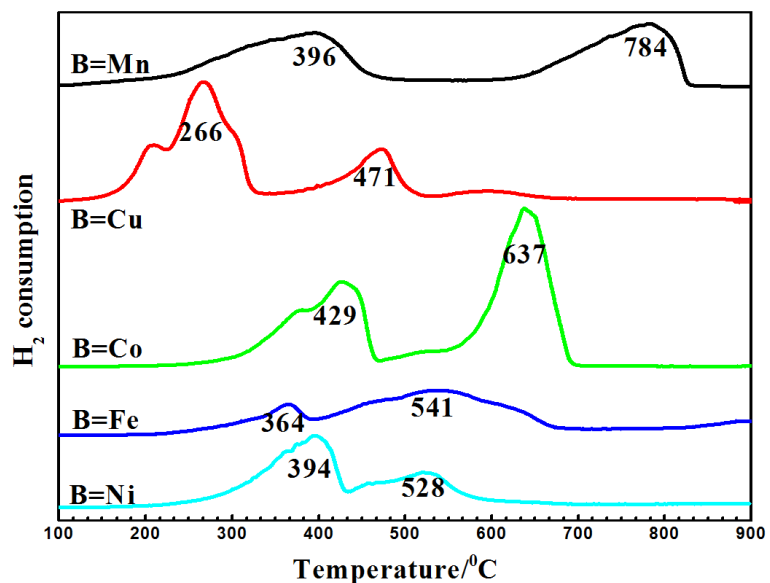
图 3. 不同 B 位离子掺杂的介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$



(a: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$; b: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CuO}_3$; c: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CoO}_3$; d: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{FeO}_3$; e.: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{NiO}_3$)

Figure 4. Pore size distribution curves of different B ion doping of mesoporous $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$

图 4. 不同 B 位离子掺杂的介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 的 N_2 吸附 - 脱附等温线的孔径分布曲线



(B = Mn: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$; B = Cu: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CuO}_3$; B = Co: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CoO}_3$; B = Fe: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{FeO}_3$; B = Ni: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{NiO}_3$)

Figure 5. H_2 -TPR spectra of mesoporous $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$

图 5. 介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 的 H_2 -TPR 谱图

Mn^{3+} 还原为 Mn^{2+} [22]; $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CuO}_3$ 对应的还原温度分别为 266 和 471 $^{\circ}\text{C}$, 分别归属于钙钛矿催化剂试样中表面游离氧的还原和 Cu^{2+} 的还原; $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 对应的还原温度分别为 429 $^{\circ}\text{C}$ 和 637 $^{\circ}\text{C}$, 429 $^{\circ}\text{C}$ 的还原峰可归属为 Co^{3+} 还原为 Co^{2+} , 637 $^{\circ}\text{C}$ 的还原峰可归属为 Co^{2+} 还原为 Co^0 [23] [24]。 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 出现两个较弱的还原峰, 对应的还原温度分别为 364 和 561 $^{\circ}\text{C}$, 分别归属于 Fe^{4+} 还原为 Fe^{3+} 和 Fe^{3+} 还原为 Fe ;

$\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{NiO}_3$ 的 2 个还原峰对应的还原温度分别为 394°C 和 528°C , 分别归属于钙钛矿催化剂试样中 Ni^{3+} 还原为 Ni^{2+} 和 Ni^{2+} 还原成金属 Ni [17]。由于制备的钙钛矿通常都含有一定量的非化学计量氧(即 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_{3+\delta}$), 因此, 可以将低温区还原峰归为非化学计量氧的还原。一般来讲, 初始氢气消耗速率是一个能更有效地评估催化剂还原能力的参数之一[25] [26], Mn^{2+} 、 Co^{2+} 离子制备的钙钛矿复合氧化物相比其他三种不同 B 位离子的钙钛矿催化剂试样第一个还原峰强度较强, 还原峰面积较大, 耗氢量较多, 且低温还原温度较低, 高温下氧物种的迁移在更低的温度下进行, 表明其表面氧物种的传导性较强。由于生物质在高压液化后的产物在介孔钙钛矿复合氧化物的碱性中心作用下, 液化产物分子进行第二次反应, 小分子的环化、芳烃化、大分子的裂解反应等, 导致催化剂表面结焦, 活性氧物种的存在有利于结焦的氧化, 维持催化剂的稳定性。

图 6 是 B 位不同离子的介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 钙钛矿催化剂的 CO_2 -TPD 曲线。各样品分别在弱碱性位(约 85°C 、 84°C 、 92°C 、 51°C 、 145°C 处)都只有一个都只有 1 个 CO_2 脱附峰, 表明所合成的钙钛矿复合氧化物表面碱中心强度都较弱, Mn^{2+} 离子掺杂制备的钙钛矿复合氧化物的 CO_2 脱附峰面积相对其它几个样品较大, 具有较多的碱性中心, 有利于高压液化过程中生物质大分子的断裂和重整, 高压液化过程后脱氧、脱水等反应都可在碱性中心的催化作用下进行, 促进高压液化二次反应的进行, 因此具有较好的催化活性。

3.5. B 位离子掺杂种类对介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 在蔗渣高压液化中的活性的影响

表 2 是 B 位不同离子的介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 催化剂催化蔗渣高压液化反应活性对比, 通过比较残渣率和液化油产率大小可知, $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 催化剂催化蔗渣高压液化反应活性较好, $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 催化剂催化活性较差。通常较高的比表面积具有更多的活性氧物种和暴露的活性位, 有利于催化剂的催化效果, 并且较大的孔径使得载氧体与原料的接触更充分, 有利于晶格氧的传递。 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 比表面积较大, 提高了催化剂与蔗渣的接触面积, 表面氧物种传导性强, 从而提高了其催化活性, 更有利于蔗渣高压液化的二次反应。而 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 特征衍射峰强度相对较弱, 样品的结晶度较低, 且比表面积小, 从而影响了其催化活性。

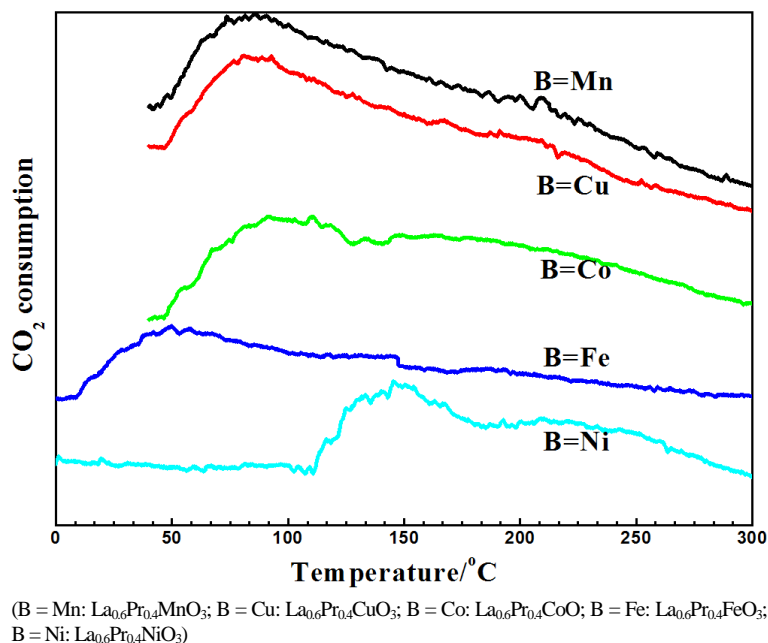


Figure 6. CO_2 -TPD curves of mesoporous $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$

图 6. 介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 的 CO_2 -TPD 曲线

图 7 是 B 位不同离子的介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 催化剂催化蔗渣高压液化反应后介孔钙钛矿催化剂与残渣混合物干燥后的 TG 曲线。各样品在 $200^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$ 左右有一个较小的失重，这是催化剂及残渣部分物理表面吸附水和少量化学结合水的脱除。在 $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 温度范围各样品出现较大的失重现象，该温度范围失重主要是由于液化产物固体残渣积焦分解所致，是生物质残渣的分解失重， 500°C 左右以后失重逐渐趋于平缓。通过对比五种样品 TG 曲线，可以看出在 $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 温度范围内，与该曲线对应的试样的失重率分别为 47.53%、55.21%、61.33%、63.81%、53.85%， $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 催化剂催化蔗渣高压液化反应后介孔钙钛矿催化剂与残渣混合物失重最大，速率也最快；而 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 催化剂催化蔗渣高压液化反应后介孔钙钛矿催化剂与残渣混合物失重较小，说明介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 催化剂在水体系环境中催化蔗渣高压液化反应中催化剂的稳定性更好，表明复合氧化物表面易于传导的氧物种有利于消除表面结焦，同时表面较强的碱性中心促进了高压液化二次反应的进行，对提高油品的质量是有益的。

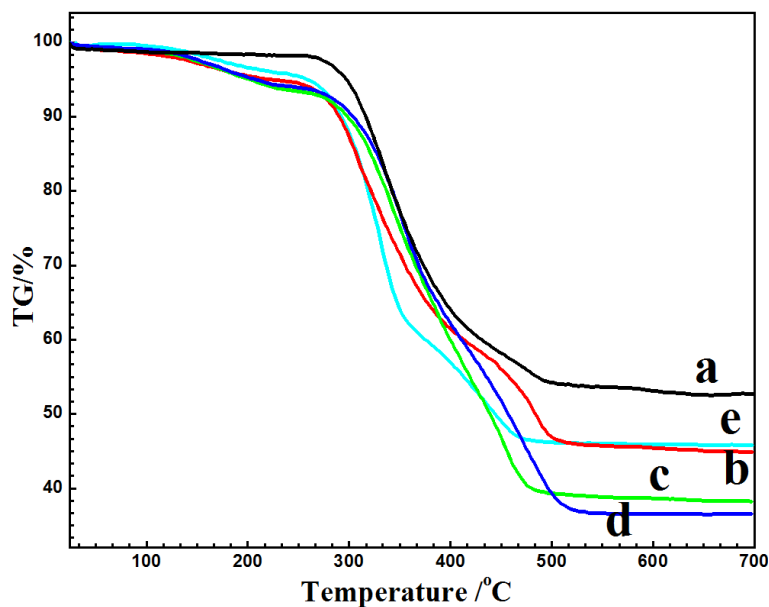
3.6. B 位离子掺杂种类对介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 在蔗渣高压液化产物分布的影响

图 8 和表 3 分别为 B 位不同离子的介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 催化剂催化蔗渣高压液化反应后水溶相的气质

Table 2. Activity of mesoporous $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ catalysts in bagasse high pressure liquefaction reaction

表 2. 介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 催化剂催化蔗渣高压液化反应的活性

B 位离子种类	催化剂	产率(%)	
		残渣	液化油
Mn	$\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$	12.62	59.68
Cu	$\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CuO}_3$	17.59	54.17
Co	$\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CoO}_3$	21.46	49.32
Fe	$\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{FeO}_3$	18.73	51.43
Ni	$\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{NiO}_3$	13.92	58.21



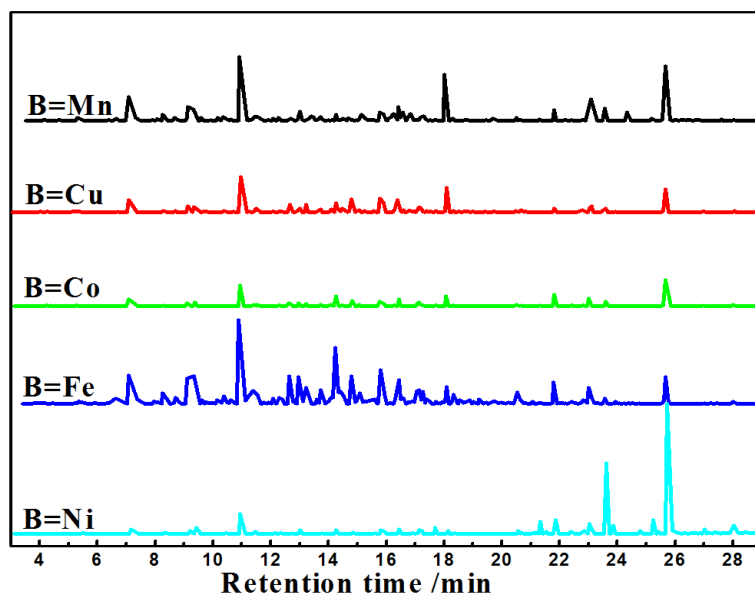
(a: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$; b: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CuO}_3$; c: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CoO}_3$; d: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{FeO}_3$; e: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{NiO}_3$)

Figure 7. DTG curve of after catalytic high-pressure liquefaction

图 7. 催化高压液化反应后的 DTG 曲线

Table 3. Temperament test water soluble phase main compounds of different B ion doping of mesoporous $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ catalyst catalytic bagasse high-pressure liquefaction**表 3.** 不同 B 位离子掺杂的介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 催化剂催化蔗渣高压液化水溶相主要化合物气质检测

化合物	B 位离子种类				
	Mn	Cu	Co	Fe	Ni
苯酚	7.81	11.26	8.71	8.59	3.42
2-己酰基咪喃	1.48	0.78	0.55	2.16	-
对苯甲醇	3.60	3.73	2.53	4.60	-
邻愈创木酚	2.95	3.27	3.57	4.91	2.66
对乙基苯酚	14.07	13.32	12.06	11.60	5.13
2-甲氧基对苯二酚	0.36	2.26	1.68	3.90	-
4-乙基-2-甲氧基苯酚	1.35	2.54	1.38	2.54	0.75
3,4-二甲氧基苯酚	0.79	2.48	4.20	5.31	0.58
对羟基苯乙酮	-	4.20	2.78	2.53	0.31
1,2,3-三甲氧基苯	1.48	4.98	3.63	4.35	0.83
对丙酮基茴香醚	1.91	3.26	2.55	2.06	0.77
正十六烷	1.58	-	-	0.46	-
4-异丙氧基-3-甲氧基苯酚	-	1.29	1.28	1.08	0.57
2-甲基-1,3-丙二醇酯	8.93	6.81	5.05	1.32	0.42
6-乙基-3-肽酸酯	1.38	0.95	4.86	1.70	2.40
4-异丁基辛酯	1.05	0.98	3.52	1.23	1.71
正十六烷酸	4.79	1.66	--	0.49	0.63
柠檬酸三正丁酯	1.76	0.94	1.81	-	15.45
乙酰柠檬酸三丁酯	8.55	5.90	12.08	2.28	36.96



(B = Mn: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$; B = Cu: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CuO}_3$; B = Co: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{CoO}_3$; B = Fe: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{FeO}_3$; B = Ni: $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{NiO}_3$)

Figure 8. After the reaction of water soluble gas chromatography mass spectrometry**图 8.** 反应后水溶相气相色谱质谱分析

谱图和水溶相主要化合物气质检测结果表。由表 3 可知, B 位不同离子掺杂制备的介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 催化蔗渣高压液化反应后水溶相产物主要为乙酰柠檬酸三丁酯、苯酚及其衍生物、对苯甲醇、邻愈创木酚、1,2,3-三甲氧基苯、2-甲基-1,3-丙二醇酯、正十六烷酸、对羟基苯乙酮及少量的 2-己酰基咪喃、醚类、酯类。通过比较不同液化产物的含量可知, 介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 钙钛矿催化剂催化蔗渣高压液化产物中一些聚合物大分子含量相对于其他四种不同离子掺杂制备的介孔钙钛矿催化剂减少, 小分子的含量相对增加。

4. 结论

以 CTAB 为模板剂, 共沉淀法制备介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{BO}_3$ 钙钛矿复合氧化物, 在 B 位上进行五种 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 离子掺杂, 由于掺杂离子半径的差异, 从而使得掺杂制备的催化剂的结晶度不同, 同时不同 B 位离子掺杂所制备的复合氧化物均为介孔结构。其中, Mn^{2+} 离子掺杂制备的介孔 $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 特征衍射峰相对较强, 样品的结晶度较高, 孔道较好, 较大的比表面积($21.98 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)和最可几孔径(32.27 nm), 具有较好的氧化物种传导性, 在蔗渣高压液化反应中具有较高的液化油产率和较低的残渣率, 同时液化产物中小相对分子质量产物数量分布较多, 主要是乙酰柠檬酸三丁酯、苯酚、对苯甲醇、邻愈创木酚, 表明更有利于催化蔗渣的高压液化反应。

基金项目

广东省特色创新类项目(660049), 广东省人才引进项目(粤财教[2013]247 号), 广东石油化工学院人才引进项目(513035)。

参考文献 (References)

- [1] 郭建维, 宋晓锐, 崔英德. 流化床反应器中生物质的催化裂解气化研究[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(4): 319-322.
- [2] 吕鹏梅, 常杰, 熊祖鸿, 等. 生物质废弃物催化气化制取富氧燃料气[J]. 煤炭转化, 2002, 25(3): 32-36.
- [3] Polycarpou, P. (2009) Bioethanol Production from *Asphodelus aestivus*. *Renewable Energy*, **34**, 2525-2527. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2009.04.015>
- [4] Chouhan, A.P.S. and Sarma, A.K. (2011) Modern Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production: A Comprehensive Review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **15**, 4378-4399. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.112>
- [5] Effendi, A., Gerhauser, H. and Bridgwater, A.V. (2008) Production of Renewable Phenolic Resins by Thermochemical Conversion of Biomass: A Review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **12**, 2092-2116. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.04.008>
- [6] Endalew, A.K., Kiros, Y. and Zanzi, R. (2011) Inorganic Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production from Vegetable Oils. *Biomass & Bioenergy*, **35**, 3787-3809. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.06.011>
- [7] Guo, L.J., Lu, Y.J., Zhang, X.M., et al. (2007) Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water: A Systematic Experimental and Analytical Study. *Catalysis Today*, **129**, 275-286. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.05.027>
- [8] Anastasakis, K. and Ross, A.B. (2011) Hydrothermal Liquefaction of the Brown Macro-Alga *Laminaria saccharina*: Effect of Reaction Conditions on Product Distribution and Composition. *Bioresource Technology*, **102**, 4876-4883. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.01.031>
- [9] Yilgin, M. and Pehlivan, D. (2004) Poplar Wood-Water Slurry Liquefaction in the Presence of Formic Acid Catalyst. *Energy Conversion & Management*, **45**, 2687-2696. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2003.12.010>
- [10] 聂海波, 沈志虹, 李淑云, 杨晓红. 渣油催化裂化催化剂基质的改性研究[J]. 燃料化学学报, 2001, 29 (z1): 1-3.
- [11] 李丽, 袁福龙, 付宏刚, 等. $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{1-y-n}\text{Co}_y\text{Ru}_n\text{O}_3$ 三效催化剂的结构表征及催化性能[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25(9): 1679-1683.
- [12] 彭小圣, 林赫, 上官文峰, 等. K 和 Cu 部分取代对 LaMnO_3 钙钛矿型催化剂同时去除 NO_x 和碳烟的影响[J]. 催化学报, 2006, 27(9): 767-771.
- [13] Royer, S., Levasseur, B., Alamdari, H., Barbier, J., Duprez, D. and Kaliaguine, S. (2008) Mechanism of Stearic Acid Oxidation over Nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_3$ ($\text{A}' = \text{Sr}, \text{Ce}$; $\text{B} = \text{Co}, \text{Mn}$): The Role of Oxygen Mobility. *Applied Catalysis B*, **80**, 51.

- [14] Gao, Z.M. and Wang, R.Y. (2010) Catalytic Activity for Methane Combustion of the Perovskite-Type $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ Oxide Prepared by the Urea Decomposition Method. *Applied Catalysis B: Environmental*, **98**, 147-153.
- [15] Li, C., Wang, W.D. and Zhao, N. (2011) Structure Properties and Catalytic Performance in Methane Combustion of Double Perovskites $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_6$. *Applied Catalysis B Environmental*, **102**, 78-84.
- [16] Kim, J.-M., Hwang, G.-J., Lee, S.-H., et al. (2005) Properties of Oxygen Permeation and Partial Oxidation of Methane in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)- $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGF) Membrane. *Journal of Membrane Science*, **250**, 11-16.
- [17] 张晓华, 滕俊江, 张荣斌, 等. $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{NiO}_3$ 的制备及其对蔗渣高压液化的催化性能[J]. 生物质化学工程, 2015, 49(5): 11-16.
- [18] Russo, N., Furfori, S., Fino, D., et al. (2008) Lanthanum Cobaltite Catalysts for Diesel Soot Combustion. *Applied Catalysis B Environmental*, **83**, 85-95.
- [19] Choudhary, V.R., Uphade, B.S. and Pataskar, S.G. (1999) Low Temperature Complete Combustion of Methane over LaFeO_3 and $\text{LaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ Perovskite Oxide Catalysts. *Fuel*, **78**, 919-921.
- [20] Singh, R.N. and Lal, B. (2002) High Surface Area Lanthanum Cobaltate and Its A and B Sites Substituted Derivatives for Electrocatalysis of O_2 Evolution in Alkaline Solution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **27**, 45-55.
- [21] Du, Y.C., Shi, S.L. and Dai, H.X. (2011) Water-Bathing Synthesis of High-Surface-Area Zeolite P from Diatomite. *Particulology*, **9**, 174-178.
- [22] Liu, H., Wang, Z.G., Hu, H.J., et al. (2009) Synthesis and Characterization of Cr-MSU-1 and Its Catalytic Application for Oxidation of Styrene. *Journal of Solid State Chemistry*, **182**, 1726-1732.
- [23] Jacobs, G., Das, T.K., Zhang, Y., et al. (2002) Fischer-Tropsch Synthesis: Support, Loading, and Promoter Effects on the Reducibility of Cobalt Catalysts. *Applied Catalysis: A General*, **233**, 263-281.
- [24] Liang, H., Hong, Y.X., Zhu, C.Q., et al. (2013) Influence of Partial Mn-Substitution on Surface Oxygen Species of LaCoO_3 Catalysts. *Catalysis Today*, **201**, 98-102.
- [25] Arandiyana, H., Chang, H., Liu, C., et al. (2013) Dextrose-Aided Hydrothermal Preparation with Large Surface Area on 1D Single-Crystalline Perovskite $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$, Nanowires without Template: Highly Catalytic Activity for Methane Combustion. *Journal of Molecular Catalysis: A Chemical*, **378**, 299-306.
- [26] Kaddouri, A., Ifrah, S. and Gelin, P. (2007) A Study of the Influence of the Synthesis Conditions upon the Catalytic Properties of $\text{LaMnO}_{3.15}$, in Methane Combustion in the Absence and Presence of H_2S . *Catalysis Letters*, **119**, 237-244. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9223-5>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjct@hanspub.org