

In Line Wood/Polypropylene Composite Pyrolyses and Ag/HZSM-5 Conversion of the Pyrolysis Vapors

Zhifeng Zhang, Shun Tan, Zhijun Zhang*

Key Laboratory of Bio-Based Material Science and Technology (Ministry of Education), Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang

Email: zhangzhifeng.ai@163.com, 415285202@qq.com, *zzj_1003@163.com

Received: Mar. 29th, 2018; accepted: Apr. 21st, 2018; published: Apr. 28th, 2018

Abstract

As an efficient way of using all-components of biomass, wood plastic composite (WPC) has gradually gained its wide applications. However, after times of recycling and reuse, serious deterioration resulting from its macromolecular degradation made WPC unsuitable to use as a material and became a new solid waste need to be disposed harmlessly. Wood powder-polypropylene composite was catalytically pyrolysed at 550°C using analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) in order to investigate the effect of catalysts on bio-oil properties. The catalysts were zeolite HZSM-5 and Ag modified HZSM-5. The influence of catalysts on pyrolysis products was observed through the yields of aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbons, furan, aromatic compound, lignin-derived compounds, ketone and acetic acid. Results showed that the yields of aliphatic hydrocarbon were very high. The yields of aromatic hydrocarbons and furan were increased, while oxygenated lignin derivatives were decreased compared to the non-catalytic pyrolysis when HZSM-5 and Ag modified HZSM-5 were used, thus indicating that bio-oil heating value and viscosity are improved. In particular, Ag modified HZSM-5 can improve the yields of furan significantly. In addition, the HZSM-5 zeolite reduced the acetic acid in the product.

Keywords

Wood-Plastic Composites, Pyrolysis, Catalytic Cracking, Zeolite

Ag/HZSM-5在线催化裂解木粉 - 聚丙烯复合材料研究

张志峰, 谭 顺, 张志军*

*通讯作者。

东北林业大学, 生物质材料科学与技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨
Email: zhangzhifeng.ai@163.com, 415285202@qq.com, zzz_1003@163.com

收稿日期: 2018年3月29日; 录用日期: 2018年4月21日; 发布日期: 2018年4月28日

摘要

作为生物质全组分利用的高效途径, 木塑复合材料(WPC)的应用日趋广泛。然而, 经多次循环利用后的WPC由于大分子降解导致力学性能降低而不适于继续用作材料, 作为一种新型的固体废弃物必须对其进行无害化处理。用裂解-气相色谱/质谱联用法(Py-GC/MS)在550℃下对木粉-聚丙烯复合材料进行了快速热解和热解产物的在线分析, 并考察了不同银负载量的Ag/HZSM-5对WF-PP快速热解挥发性产物的催化效果。结果表明: WF-PP热解得到较高产率的脂肪烃; HZSM-5和不同银负载量的Ag/HZSM-5催化剂均使芳香烃产率明显增加; 经Ag/HZSM-5催化后呋喃类化合物的产率显著提高, 含氧木质素衍生物含量降低, 从而提高了生物油的热值, 降低了黏度。经HZSM-5催化后产物中乙酸的含量降低。

关键词

木塑复合材料, 热解, 催化裂解, 沸石

Copyright © 2018 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

近年来, 作为生物质全组分利用的高效途径, 木塑复合材料(WPC)以其优异的物理、力学和环境友好性在建筑产品、汽车零部件、工业和消费品等领域得到广泛应用。然而, WPC经多次循环利用后, 大分子降解使其力学性能降低不适于继续服役, 作为一种新型固体废弃物必须进行无害化处理甚至回收再利用[1]。WPC很难生物降解, 必须考虑废弃的WPC对环境造成的污染问题。生物质作为可再生的碳源, 废旧塑料作为石油衍生品, 二者均为物质性能源, 可通过各种转化技术从中提取能源及生产化工产品。从而实现了生物质与废旧塑料的资源化利用, 符合循环经济和低碳经济的要求[2]。

快速热裂解液化技术, 是生物质及废旧塑料利用的重要途径, 该技术以获得最高产率液体产物为目的, 由于得到的生物油有望替代化石燃油而得到较多的关注[3] [4] [5] [6]。但生物油热值低、稳定性差和有腐蚀性等, 限制了生物油的应用[7] [8]。需要对生物油进行精制改性来提高品质。生物油精制改性的方法主要有催化加氢、烯烃改性、催化酯化、催化裂解等[9]-[14]。其中, 催化裂解不仅可以降低反应温度, 提高裂解产品分布的灵活性, 增加目标产物的产率。特别是在线催化裂解, 由于裂解蒸气不经冷凝直接在线通过催化剂床层, 可减少能耗并避免生物油加热过程中的缩聚老化反应, 引起了更多的关注[15]。HZSM-5因其很好的形状选择性, 离子交换能力和固体酸特性, 在催化裂解上展现出较好的性能, 可经离子交换负载还原性金属 Ni, Pd, Ag 获得兼备催化裂解和加氢脱氧的双功能催化剂[16] [17]。

为了实现 WPC 转化过程的高效率、目标产物的高品位以及利用过程的高附加值, 本文首次以 Ag/HZSM-5 为催化剂, 采用 Py-GC/MS 装置对木粉-聚丙烯复合材料(WF-PP)进行快速热解并对产物进行在线分析, 考察不同负载量的 Ag/HZSM-5 催化剂对 WF-PP 快速热解产物的影响, 通过产物对比分析,

以阐明 WPC 中生物质与塑料之间的热解协同效应，拓展和丰富生物质的热解构理论体系，为 WPC 废弃物高效转化提供理论和技术支撑。

2. 实验部分

2.1. 裂解试样

裂解样品为木粉 - 聚丙烯复合材料(WF-PP)，杨木粉与 PP 质量比 1:1，由东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室提供。WF-PP 粉碎后过筛，得到粒径小于 96 μm 的裂解试样，使用前置于 105 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内干燥至含水率小于 2%。

2.2. Ag/HZSM-5 催化剂的制备与表征

以 HZSM-5 为载体(南开大学催化剂厂， $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比 25)，采用等体积浸渍法制备，通过调整 Ag 溶液的浓度来获得不同的 Ag 负载量。得到 Ag/HZSM-5 催化剂，记为 x% Ag/HZSM-5，用 Ag_x 表示，其中 x 为 Ag 负载量， $x = 0.28, 0.42$ 。

用日本理学 D/max2200 型 X 射线衍射仪，采集样品的 XRD 谱图，分析其特征结构。测试采用 Cu 靶，扫描范围 $5^{\circ}\sim 50^{\circ}$ (2 θ)，扫描速率 $4^{\circ}/\text{min}$ ，管电压为 40 kV，管电流为 30 mA。

XPS 检测所用仪器是美国 Thermo Fisher Scientific 公司生产的 K Alpha 型 X-射线光电子能谱仪，XPS 分析采用 Mg K α 射线源($h\nu = 12 \text{ kV}$)，束流 6 mA，分析室真空度 1×10^{-7} mbar，通过能 50 eV，采用污染碳 C1s ($E_b = 284.6 \text{ eV}$)作能量校正。

2.3. WF-PP 在线催化裂解(Py-GC/MS)

快速裂解实验在美国 CDS 公司 CDS5200HP-R 裂解器上完成。快速热解实验中，在石英管中加入一定量的石英棉、0.3 mg 的原料和一定量的石英棉，石英棉将原料夹住以防止原料颗粒被载气吹出石英管。在催化裂解实验中热解原料和催化剂之间用石英棉隔开，两边催化剂用量都是 0.3 mg，催化剂起到固定床的作用，热解原料的两端都装催化剂的目的是保证热解气都能够通过催化剂床层。图 1 是 Py-GC/MS 实验样品的填装示意图。

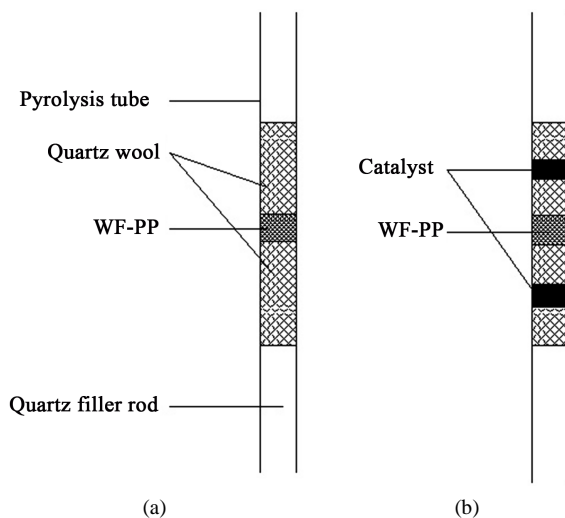


Figure 1. The preparation of analytical Py-GC/MS experimental samples: (a) for fast pyrolysis of WF-PP samples; (b) for secondary catalytic conversion of the primary products

图 1. Py-GC/MS 实验样品的填装示意图：(a) WF-PP 样品热解；(b) 热解产物催化转化

热裂解仪具体设置是升温速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{ms}$, 热解温度 550°C , 热解时间 15 s; 热解气传输管路温度 285°C , 进样阀温度 280°C 以防止有机蒸汽冷凝。经实验验证, 热解时间 15 s 足以使原料裂解完全, 按照文献[18], 550°C 时杨木热裂解得到的挥发性产物的产率最高。WPC 热解气由载气带入 Agilent 公司 6890N/5973i 型气质联用仪(GC/MS)进行在线分析。色谱柱为 DB-17 ms 毛细管柱($0.25\text{ mm} \times 30\text{ m} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$), 分流比为 1:50。GC 程序升温为: 40°C 保持 4 min、升温速率 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、终温 230°C 并保持 2 min。离子源温度为 280°C , 根据 NIST02 谱库确定热解气的化学组成。

3. 结果与讨论

3.1. Ag/HZSM-5 催化剂的表征结果

图 2 为 HZSM-5 和不同负载量的 Ag/HZSM-5 催化剂样品的 XRD 谱图, 没有发现 Ag_2O 的特征衍射峰。通过比较发现 Ag 的引入没有改变分子筛的晶相结构[19], 说明 Ag 可以高度分散于 HZSM-5 分子筛表面。为进一步考察 Ag_2O 颗粒 $< 3\text{ nm}$ 的 XRD 检测限和 HZSM-5 振动峰的噪声遮蔽影响, 利用 XPS 对催化剂进行了表面元素含量分析。

图 3 是 Ag/HZSM-5 催化剂的 XPS 谱。经 XPS 全谱分析确定: 催化剂表面有 Ag, Si, Al, O 四种元素, 且得到催化剂表面各元素的原子比, 其中催化剂表面 Ag 含量分别为 0.28% 和 0.42%, 如图所示, 结合能位于 374 和 368 eV 的峰分别归属于 $\text{Ag}_{3d3/2}$ 和 $\text{Ag}_{3d5/2}$ 。根据对 Ag 元素 XPS 谱峰的位置和分裂情况分析可知, 其为氧化态 Ag 的结合能峰, 因此, 对于两种不同 Ag 含量的 Ag/HZSM-5 催化剂, Ag 元素均以其稳定氧化态形式存在于催化剂中。

3.2. WF-PP 裂解产物

图 4 是 WF-PP 在线单独裂解和催化裂解后经 GC/MS 分析得到的总离子色谱图, 直接快速热裂解 WF-PP 得到的产物组成如表 1 所示。

由表 1 可以看出, 产物主要包括聚丙烯基体和杨木粉各自热解产物, 因此与生物质裂解产物相比[20] [21] [22], WF-PP 裂解产物不仅含有生物质裂解产物醇、醛、酮、酸、呋喃、苯酚及其衍生物等含氧有机物, 还含有聚丙烯裂解产物烃类。WF-PP 裂解得到的 C5-C27 烃类主要是碳与氢元素组成, 热值较高, 因此能极大的改善生物油热值。

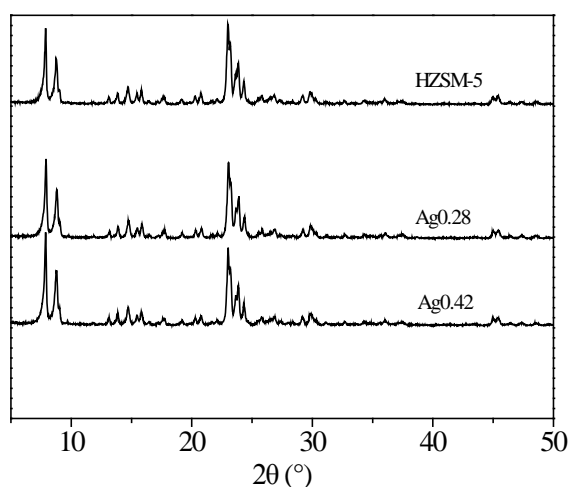


Figure 2. XRD patterns of HZSM-5 and different Ag/HZSM-5
图 2. HZSM-5 和不同 Ag/HZSM-5 催化剂样品的 XRD 谱

Table 1. Assignment of WF-PP pyrolysis products
表 1. WF-PP 裂解产物

Peak	RT (min)	Compound name/synonyms	Formula	MW
1	1.61	Carbon dioxide	CO ₂	44
2	1.89	Pentane	C ₅ H ₁₂	72
3	2.13	2-Methyl-1-pentene	C ₆ H ₁₂	84
4	2.75	Acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂	60
5	2.81	Hydroxy-acetaldehyde	C ₂ H ₄ O ₂	60
6	4.30	1-Hydroxy-2-propanone	C ₃ H ₆ O ₂	74
7	4.65	2,4-Dimethyl-1-heptene	C ₉ H ₁₈	126
8	7.86	1-Hydroxy-2-propanone	C ₃ H ₆ O ₂	74
9	8.87	2-Oxo-propanoic acid, methyl ester	C ₄ H ₆ O ₃	102
10	9.35	Propanal	C ₃ H ₆ O	58
11	9.93	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂	96
12	11.63	2,4,6-Trimethyl-1-nonene	C ₁₂ H ₂₄	168
13	11.77	4,6,8-Trimethyl-2-nonene	C ₁₂ H ₂₄	168
14	13.12	1,2-Cyclopentanedione	C ₅ H ₆ O ₂	98
15	13.95	Phenol	C ₆ H ₆ O	94
16	14.38	2-Hydroxypropyl acrylate	C ₆ H ₁₀ O ₃	130
17	15.06	2(5H)-Furanone	C ₄ H ₄ O ₂	84
18	15.80	2H-Pyran-2,6(3H)-dione	C ₅ H ₄ O ₃	112
19	16.09	2-Methyl-hexanal	C ₇ H ₁₄ O	114
20	16.33	2-Hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	C ₆ H ₈ O ₂	112
21	16.47	3-Methyl-2(5H)-furanone	C ₅ H ₆ O ₂	98
22	16.80	Unknown	Unknown	112
23	17.99	2-Methoxy-phenol	C ₇ H ₈ O ₂	124
24	18.09	4,6,8,10-Tetramethyl-2-undecene	C ₁₅ H ₃₀	210
25	18.30	2,4,6,8-Tetramethyl-1-undecene	C ₁₅ H ₃₀	210
26	18.53	2,4,6,8-Tetramethyl-1-undecene	C ₁₅ H ₃₀	210
27	18.97	5-Hydroxymethyl-dihydrofuran-2-one	C ₅ H ₈ O ₃	116
28	19.09	4-(3-Methoxycarbonylpropyl)-4-butanolide	C ₉ H ₁₄ O ₄	186
29	19.84	Benzoic Acid	C ₇ H ₆ O ₂	122
30	20.38	2,4,6,8,10-Pentamethyl-1-undecene	C ₁₆ H ₃₂	222
31	20.56	2,3-Dihydroxybenzaldehyde	C ₇ H ₆ O ₃	138
32	20.67	Dihydro-4-hydroxy-2(3H)-furanone	C ₄ H ₆ O ₃	102
33	20.82	2-Methoxy-4-methyl-phenol	C ₈ H ₁₀ O ₂	138
34	21.14	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanone	C ₆ H ₈ O ₃	128
35	21.42	1,2-Benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂	110
36	23.02	3-Methyl-2,4(3H,5H)-furanone	C ₅ H ₆ O ₃	114
37	23.09	Tetrahydro-6-methyl-2H-pyran-2-one	C ₆ H ₁₀ O ₂	114
38	23.17	3-Hydroxy-cyclohexanone	C ₆ H ₁₀ O ₂	114

Continued

39	23.52	4,6,8,10-Tetramethyl-tridecane	C ₁₇ H ₃₆	240
40	23.72	3-Methoxy-1,2-benzenediol	C ₇ H ₈ O ₃	140
41	24.10	2,4,6,8,10-Pentamethyl-1-tridecene	C ₁₈ H ₃₆	252
42	24.16	4,6,8,10,12-Pentamethyl-2-tridecene	C ₁₈ H ₃₆	252
43	24.21	5-(Hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde	C ₆ H ₆ O ₃	126
44	24.37	2,4,6,8,10-Pentamethyl-1-tridecene	C ₁₈ H ₃₆	252
45	24.60	2-Methoxy-4-vinylphenol	C ₉ H ₁₀ O ₂	150
46	25.35	3-Allyl-6-methoxyphenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164
47	25.57	2,4,6,8,10,12-Hexamethyl-1,12-tridecene	C ₁₉ H ₃₈	264
48	26.05	2-Ethenyl-4-methyl-1,3-dioxolane	C ₆ H ₁₀ O ₂	114
49	26.10	3,4-Dimethoxy-phenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154
50	26.83	2,6-Dimethoxy-phenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	154
51	28.10	(E)-2-Methoxy-4-(1-propenyl)-phenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂	164
52	28.28	2,4,6,8,10,12-Hexamethyl-1-tridecene	C ₁₉ H ₃₈	264
53	28.48	Vanillin	C ₈ H ₈ O ₃	152
54	28.87	4-Hydroxy-3-methoxy-benzoic acid	C ₈ H ₈ O ₄	168
55	29.29	Methylparaben	C ₈ H ₈ O ₃	152
56	29.49	4,6,8,10,12-Hexamethyl-2-pentadecene	C ₂₀ H ₄₀	280
57	29.65	2,3-Dihydro-7-hydroxy-3-methyl-1H-inden-1-one	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162
58	29.80	6-Methoxy-3-methylbenzofuran	C ₁₀ H ₁₀ O ₂	162
59	29.85	Homovanillyl alcohol	C ₉ H ₁₂ O ₃	168
60	30.15	2,4,6,8,10,12-Hexamethyl-pentadecene	C ₂₁ H ₄₂	294
61	30.49	5-Tert-butylpyrogallol	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	182
62	30.54	1-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone	C ₉ H ₁₀ O ₃	166
63	31.53	Homovanillyl alcohol	C ₉ H ₁₂ O ₃	168
64	31.92	4-Methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde	C ₁₀ H ₁₂ O ₃	180
65	32.33	Diethyl Phthalate	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	222
66	32.43	2,6-Dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194
67	32.53	2,4,6,8,10,12,14-Heptamethyl-1,14-pentadecadiene	C ₂₂ H ₄₄	306
68	33.02	2,4,6,8,10,12,14-Heptamethyl-pentadecene	C ₂₂ H ₄₄	306
69	33.75	3-Hydroxy-4-methoxycinnamic acid	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194
70	34.27	2,4,6,8,10,12,14,16-Octamethyl-heptadecene	C ₂₅ H ₅₀	348
71	34.89	2,6-Dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol	C ₁₁ H ₁₄ O ₃	194
72	35.08	4,4-Dimethyl-6-hydroxy-3,4-dihydrocoumarin	C ₁₁ H ₁₂ O ₃	192
73	35.42	4-Hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyde	C ₉ H ₁₀ O ₄	182
74	36.01	n-Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256
75	36.39	2,4,6,8,10,12,14-Heptamethyl-nonadecene	C ₂₆ H ₅₂	364
76	36.63	4-Hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde	C ₁₀ H ₁₀ O ₃	178
77	36.76	1-(4-Hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone	C ₁₀ H ₁₂ O ₄	196
78	37.56	Desaspidinol	C ₁₁ H ₁₄ O ₄	210
79	38.01	2,4,6,8,10,12,14,16-Octamethyl-nonadecene	C ₂₇ H ₅₄	378

Reaction conditions: heating rate 20°C/ms, reaction temperature 550°C, reaction time 15 s.

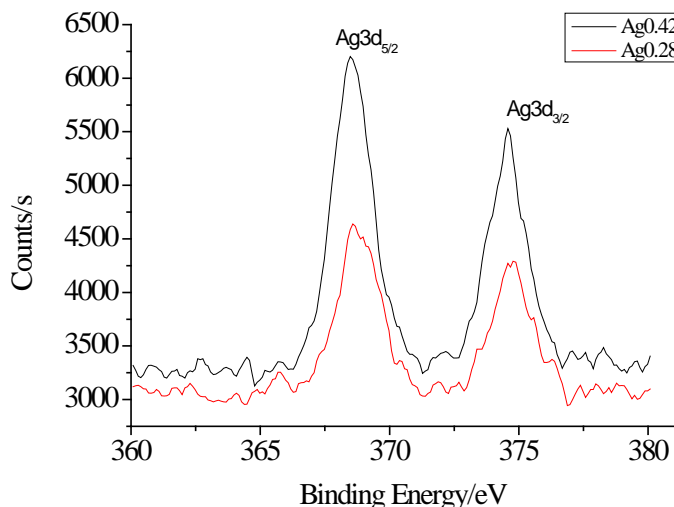


Figure 3. Ag_{3d}XPS spectra of different Ag/HZSM-5
图 3. Ag/HZSM-5 催化剂的 Ag_{3d}XPS 谱

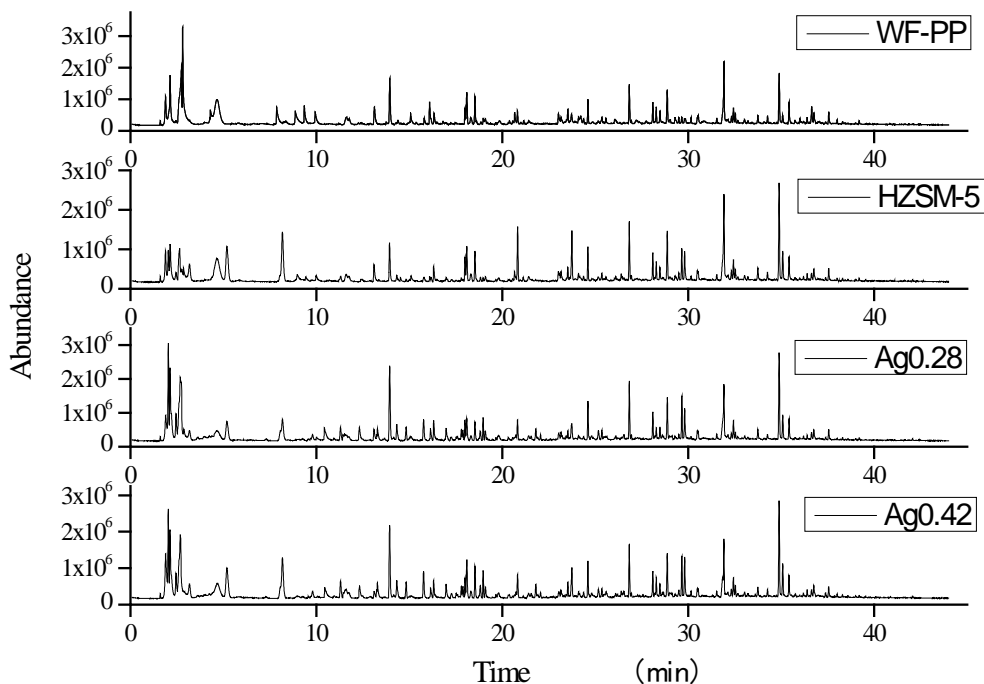


Figure 4. Total ion chromatograms of WF-PP catalytic cracking
图 4. WF-PP 催化裂后的总离子色谱图

3.3. 裂解产物中脂肪烃和芳香烃的百分比含量

为了比较催化剂对裂解产物的影响，实验过程中，严格保证每次木塑裂解原料的质量都是相等的，以消除试样用量变化对裂解产物的影响。因此在不同实验中所得到的同一种产物，通过比较其峰面积的绝对值的变化，可判断其产率的变化趋势；而通过比较相对峰面积值的变化，可知其在热解气中含量的变化[23]。

表 2 显示出催化剂对脂肪烃和芳香烃百分比含量的影响。可以看出所有的催化剂提高了烃类总产量。WF-PP 裂解产生大量脂肪烃，文献[20] [24] [25]报道的生物质裂解产物脂肪烃产量极少，因此可以推测

Table 2. Catalyst's effect on the production of aliphatic hydrocarbon and aromatic hydrocarbons
表 2. 催化剂对脂肪烃和芳香烃百分比含量的影响

Sample	Peak area/%		
	Aliphatic hydrocarbons	Aromatic hydrocarbons	Total hydrocarbons
WF-PP	27.891	0	27.891
HZSM-5	23.454	24.443	47.897
Ag0.28	24.164	18.763	42.927
Ag0.42	23.152	24.973	48.125

Reaction conditions: heating rate 20°C /s, reaction temperature 550°C, reaction time 15 s.

脂肪烃是 WF-PP 中 PP 在高温下随机断链裂解生成的。WF-PP 裂解蒸气经 HZSM-5 催化后脂肪烃含量略有减少，芳香烃含量增加。芳香烃的产生可能和 HZSM-5 催化剂的酸性，形状大小选择性有关。Carlson 等[26]研究了不同生物质在 ZSM-5 下催化裂解，发现芳香族化合物产率都很高。沸石的形状选择性和酸性共同影响烷基化，异构化，环化和芳构化反应，这些最后导致了芳香烃的生成。如前面所述，烃类含量的增加有利于增加生物油中 H/C 比，提高生物油热值，WF-PP 裂解得到的生物油比传统生物质原料裂解得到的生物油品质高。HZSM-5 催化剂有利于提高其生物油品质。图 5 显示了催化剂对芳香族化合物含量的影响。

3.4. 经催化后芳香族化合物含量变化情况

从图 5(a)中可以看出 WF-PP 单独裂解没有苯，甲苯，对二甲苯产生。但是 WF-PP 裂解蒸气经 HZSM-5 催化剂催化后，苯，甲苯，对二甲苯含量大幅增加。此外经催化剂催化后许多芳香烃类物质含量增加，这可能是 HZSM-5 催化剂对芳香烃类物质择形催化的结果，芳烃能增加生物油的辛烷值和热值。

图 5(b)显示了催化剂对愈创木基和紫丁香基木质素衍生物的影响。从图中可以看到催化剂导致了木质素衍生物含量减少。尽管图中各个木质素衍生物减少量很小，但是总的木质素衍生物降低量比较大。木质素衍生物 C-O 键或 C-C 键在催化剂的作用下断裂，氧以 H₂O、CO 和 CO₂ 的形式除去，最终生成芳香烃，由于木质素衍生物含氧量高，分子量大，这些特点导致生物油热值低，粘度高。裂解过程中使用催化剂使其在产物中选择性的裂解木质素衍生物，降低生物油粘度，提高生物油热值。

3.5. 呋喃类物质经催化后含量变化情况

烃类物质热值高，通常被认为是从生物质裂解得到的有价值的产物。除烃类之外，像呋喃及其衍生物同样有很高的价值，尤其是在生产有机工业原料，生产化学制品上。图 6 比较了催化剂对裂解后产物中呋喃类物质含量的影响，从图中可以看到，经催化后呋喃，2-甲基呋喃，苯并呋喃，2-甲基苯并呋喃含量增加，最大增幅是从 0% (小于 GC/MS 的检测极限)增加到接近 5%，这些物质中，经 Ag/HZSM-5 催化比经 HZSM-5 催化的含量多一倍，说明 Ag 的加入能极大的增加以上四类呋喃类物质的含量。经催化后糠醛和 2(5H)-呋喃酮含量减少，Ag 的加入使其含量明显减少，说明 Ag 在其中起到了很重要的作用。对于以上呋喃类物质含量的变化原因一方面可能是生物质裂解产生的以的左旋葡萄糖为代表的脱水糖类化合物经催化剂催化后生成了呋喃，甲基呋喃等物质，另一方面是生物质热裂解产生的糠醛等呋喃类物质经过催化剂床层时在 Ag 的催化下发生加氢脱氧还原反应，致使其含量降低，如糠醛脱羰基生成呋喃。

WPC 是木粉和塑料在加热熔融状态下挤出成型的，木粉和塑料之间没有化学反应发生[1]，因此其裂解可以简单的看成是木粉和塑料分别裂解，且它们之间的影响忽略不计。结合文献[16] [27] [28]，上述芳香族化合物产生过程有三种途径，一是杨木中的纤维素和半纤维素脱水得到呋喃类物质，呋喃类物质经

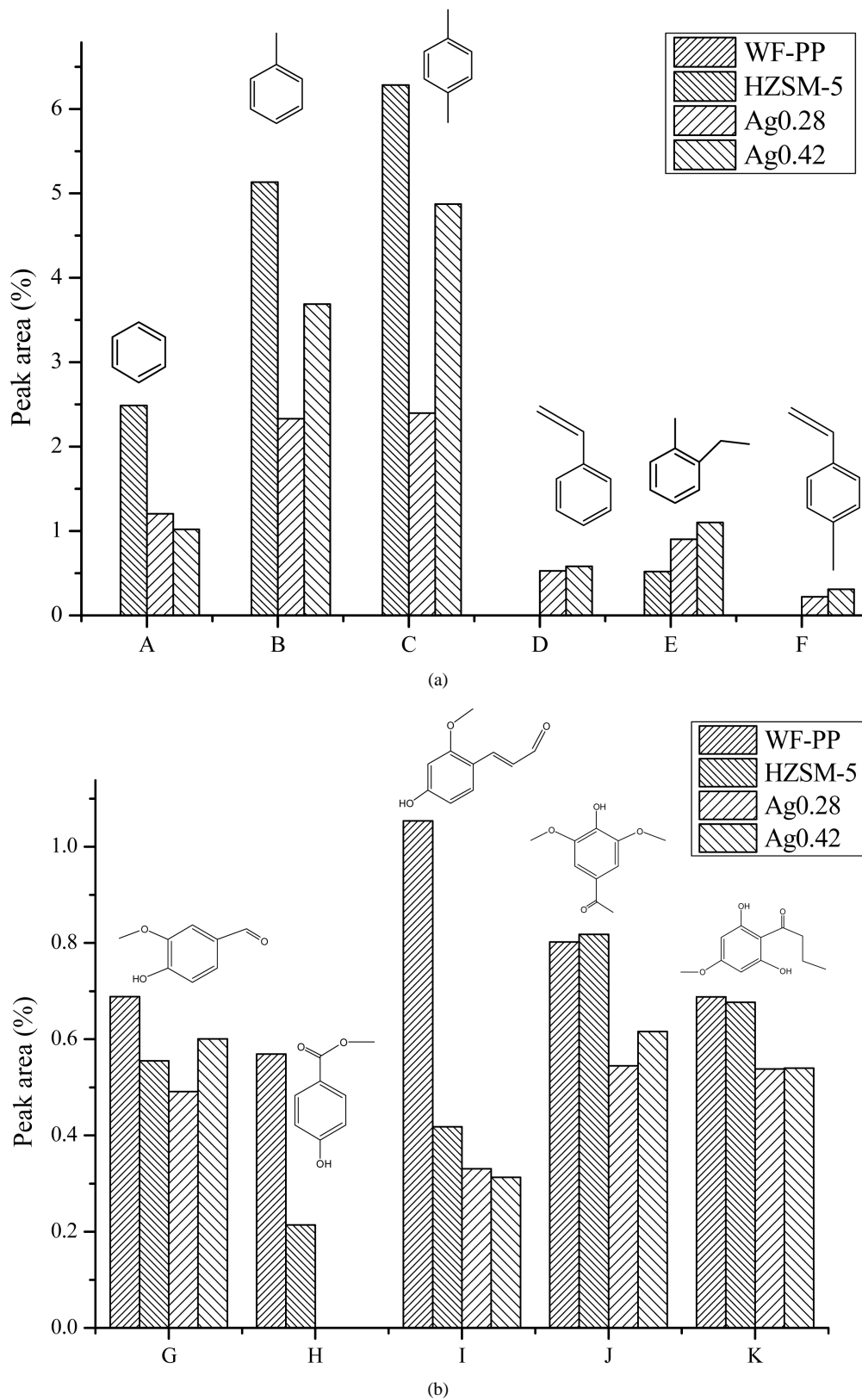


Figure 5. The effect of catalysts on the production of aromatic compounds

图 5. 催化剂对芳香族化合物含量的影响

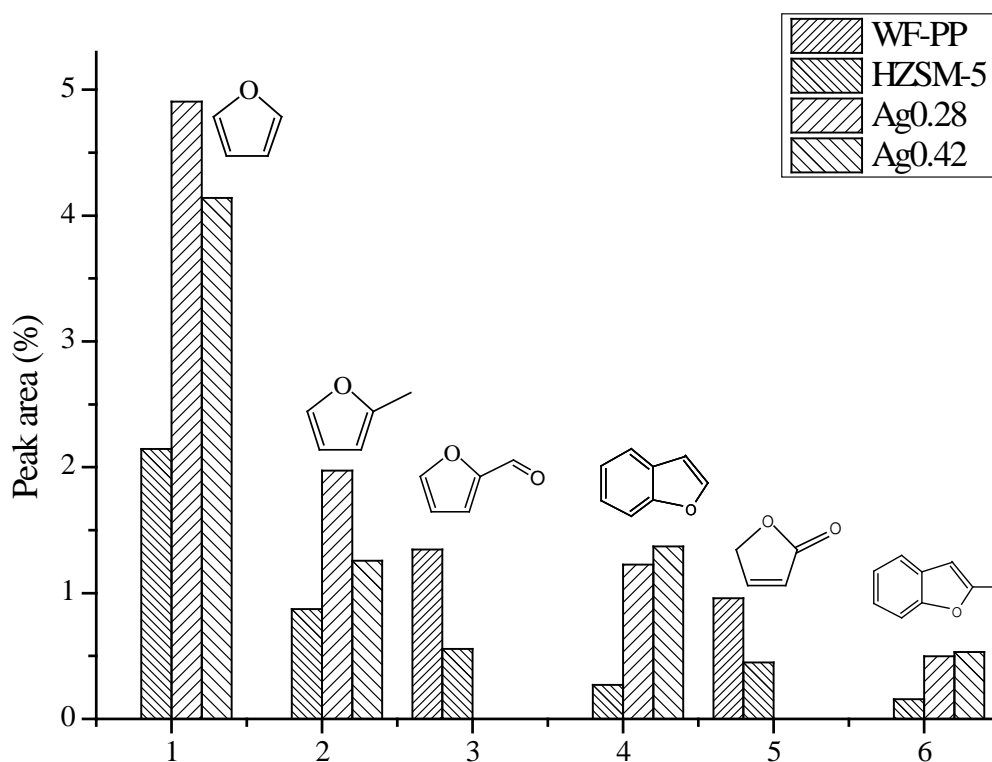


Figure 6. The effect of catalysts on the production of furans
图 6. 催化剂对呋喃类物质含量的影响

酸催化、低聚、脱羧、脱羰反应得到芳香族化合物，二是杨木中的木质素裂解产生的木质素衍生物经催化剂床层脱氧，C-O 键或 C-C 键断裂得到芳香族化合物，这种脱氧断裂可能发生在酸催化剂的酸性部位，氧可能通过脱水，脱羰和脱羧反应分别生成水，CO 和 CO₂ 而除去。三是 PP 裂解产生烃类经 HZSM-5 催化剂择形催化得到芳香族化合物，如图式 1 所示。

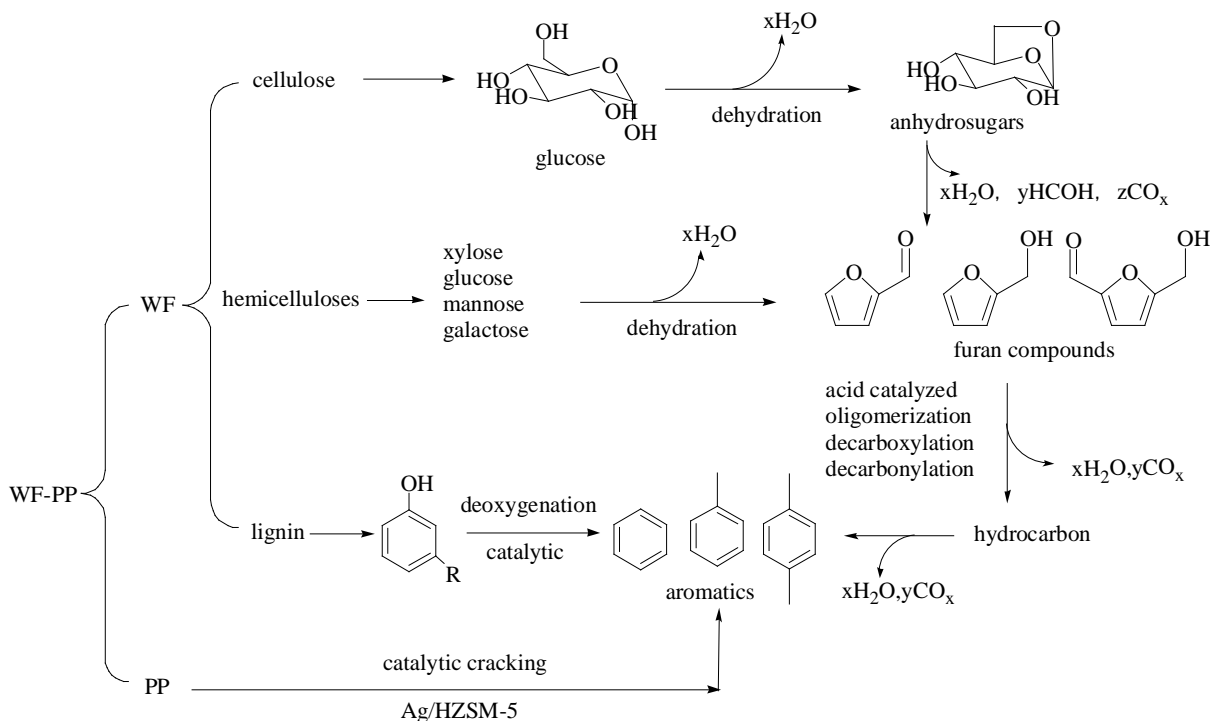
3.6. 酸、醛和酮经催化后含量变化情况

生物油的另外一个重要的性质是热储存稳定性。通常，生物油的粘度和分子量随时间延长而增大。醛类由于易和酚类发生聚合反应，被认为是生物油不稳定的主要原因。图 7 比较了催化剂对羰基化合物含量的影响，发现羟基乙醛，丙醛和 1,2-二羰基环戊烷经催化后含量减少，而另外两种酮类含量增加了，醛类的减少有利于提高生物油的稳定性。

同样由于羧酸的 pH 值很低使生物油具有腐蚀性，观察其含量非常重要。产物中含量最多的有机酸是乙酸。从图 7 中可以看到乙酸含量的变化情况，HZSM-5 使乙酸含量减少。这主要是因为分子筛作用下，乙酸可通过浓缩、环化、脱氧等系列反应转化为芳烃化合物[29]。

4. 结论

利用 Py-GC/MS 分析了 HZSM-5 催化剂对 PP 基杨木 WPC 裂解产物催化影响。HZSM-5 增加了芳香烃的含量，芳香烃的增加和木质素衍生物的减少将导致生物油热值增加，改善生物油的黏度，提高其热值。Ag 的加入能极大的增加呋喃，2-甲基呋喃，苯并呋喃，2-甲基苯并呋喃含量这四类呋喃类物质的含量。经催化后糠醛和 2(5H)-呋喃酮含量减少，且在 Ag 的作用下使其含量明显减少。HZSM-5 能降低生物油中乙酸的含量，降低生物油的腐蚀性。



Scheme 1. Mechanism of catalytic cracking WF-PP to produce aromatic compounds
式 1. WF-PP 催化裂解产生芳香族化合物机理图

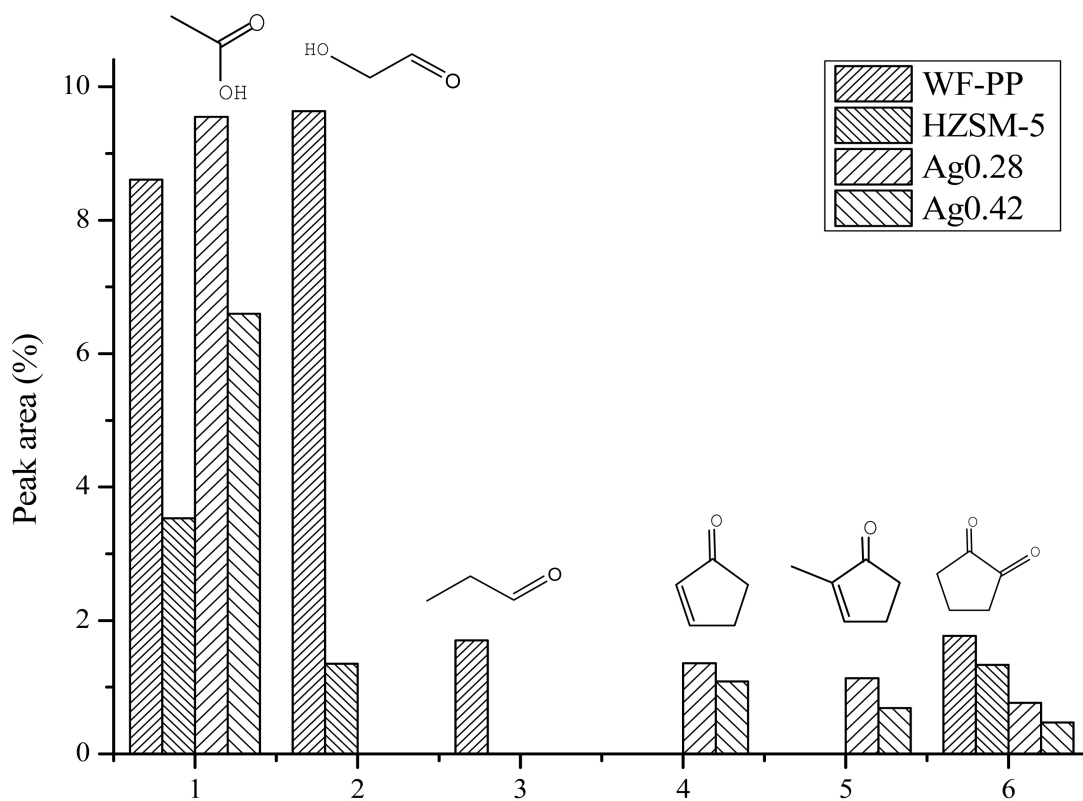


Figure 7. The effect of catalysts on the production of acid, aldehydes and ketones.
图 7. 催化剂对酸、醛和酮类物质含量的影响

基金项目

国家自然科学基金面上项目(2572017CB16), 黑龙江省自然科学基金面上项目(C2016001)。

参考文献

- [1] 王清文, 王伟宏. 木塑复合材料与制品[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] 王清文, 郭垂根. 生物质资源高效利用模式探索——“生物质 - 生物质材料 - 生物质能源”产业链模式[J]. 西南林业大学学报, 2010, 30(6): 11-14.
- [3] 林木森, 蒋剑春. 生物质快速热解技术现状[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(1): 21-26.
- [4] 栾敬德, 等. 生物质快速热裂解制取生物油的研究[J]. 农机化研究, 2006(12): 206-210.
- [5] 刘荣厚. 生物质快速热裂解制取生物油技术的研究进展[J]. 沈阳农业大学学报, 2007, 38(1): 3-7.
- [6] 陆强, 等. 生物质快速热解制备液体燃料[J]. 化学进展, 2007, 19(7): 1064-1071.
- [7] 张琦, 等. 生物质裂解油的性质及精制研究进展[J]. 石油化工, 2006, 35(5): 493-498.
- [8] Zhang, Z., *et al.* (2013) Catalytic Conversion of Bio-Oil to Oxygen-Containing Fuels by Acid-Catalyzed Reaction with Olefins and Alcohols over Silica Sulfuric Acid. *Energies*, **6**, 4531-4550. <https://doi.org/10.3390/en6094531>
- [9] 徐俊明, 等. 生物质热解油精制改性用固体酸催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2009, 28(1): 73-77.
- [10] 王树荣, 等. 生物质热裂解生物油特性的分析研究[J]. 工程热物理学报, 2004, 25(6): 1049-1052.
- [11] 郭晓亚, 颜涌捷. 生物质快速裂解油的催化裂解精制[J]. 化学反应工程与工艺, 2005, 21(3): 227-233.
- [12] Zhang, Z.J., *et al.* (2011) Catalytic Upgrading of Bio-Oil Using 1-Octene and 1-Butanol over Sulfonic Acid Resin Catalysts. *Green Chemistry*, **13**, 940-949. <https://doi.org/10.1039/c0gc00464b>
- [13] Zhang, Z.J., *et al.* (2010) Sulfonic Acid Resin-Catalyzed Addition of Phenols, Carboxylic Acids, and Water to Olefins: Model Reactions for Catalytic Upgrading of Bio-Oil. *Bioresource Technology*, **101**, 3685-3695. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.100>
- [14] Zhijun, Z., *et al.* (2013) Catalytic Upgrading of Bio-Oil by Reacting with Olefins and Alcohols over Solid Acids: Reaction Paths via Model Compound Studies. *Energies*, **6**, 1568-1589. <https://doi.org/10.3390/en6031568>
- [15] Lin, X., *et al.* (2016) In Line Wood Plastic Composite Pyrolyses and HZSM-5 Conversion of the Pyrolysis Vapors. *Energy Conversion & Management*.
- [16] 王威燕, 等. 生物油中酚类化合物加氢脱氧催化剂研究进展[J]. 催化学报, 2012, 33(2): 215-221.
- [17] Lin, X., *et al.* (2015) Effects of Phosphorus-Modified HZSM-5 on Distribution of Hydrocarbon Compounds from Wood-Plastic Composite Pyrolysis using Py-GC/MS. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, **116**, 223-230. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.09.007>
- [18] Dong, C.Q., *et al.* (2012) Characteristics and Mechanism Study of Analytical Fast Pyrolysis of Poplar Wood. *Energy Conversion & Management*, **57**, 49-59. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2011.12.012>
- [19] 刘红梅, 等. 分子筛的酸处理对 Mo/HZSM-5 催化甲烷无氧芳构化反应性能的影响[J]. 催化学报, 2004, 25(9): 688-692.
- [20] Qiang, L., *et al.* (2009) Catalytic Pyrolysis of Cellulose with Sulfated Metal Oxides: A Promising Method for Obtaining High Yield of Light Furan Compounds. *Bioresource Technology*, **100**, 4871-4876. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.04.068>
- [21] Qiang, L., *et al.* (2011) Selective Fast Pyrolysis of Biomass Impregnated with ZnCl₂ to Produce Furfural: Analytical Py-GC/MS Study. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, **90**, 204-212. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.12.007>
- [22] Tsai, W.T., Lee, M.K. and Chang, Y.M. (2006) Fast Pyrolysis of Rice Straw, Sugarcane Bagasse and Coconut Shell in an Induction-Heating Reactor. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, **76**, 230-237. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2005.11.007>
- [23] 陆强, 等. 生物质快速热解产物在线催化提质研究[J]. 科学通报, 2009(8): 1139-1146.
- [24] Carlson, T.R., *et al.* (2010) Catalytic Fast Pyrolysis of Glucose with HZSM-5: The Combined Homogeneous and Heterogeneous Reactions. *Journal of Catalysis*, **270**, 110-124. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.12.013>
- [25] Bridgwater, A.V., Meier, D. and Radlein, D. (1999) An Overview of Fast Pyrolysis of Biomass. *Organic Geochemistry*, **30**, 1479-1493. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00120-5](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00120-5)
- [26] Carlson, T.R., *et al.* (2009) Aromatic Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass-Derived Feedstocks. *Topics*

in Catalysis, **52**, 241. <https://doi.org/10.1007/s11244-008-9160-6>

- [27] Foster, A.J., *et al.* (2012) Optimizing the Aromatic Yield and Distribution from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass over ZSM-5. *Applied Catalysis A General*, **423-424**, 154-161. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.030>
- [28] 谭顺, 等. HZSM-5 上生物质催化裂解的近期研究进展[J]. 催化学报, 2013, 34(4): 641-650.
- [29] Corma, A., Huber, G.W., Sauvanaud, L. and O'Connor, P. (2007) Aromatic Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass-Derived Feedstocks. *Journal of Catalysis*, **247**, 307-327. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.01.023>

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: 2160-7613, 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: ms@hanspub.org