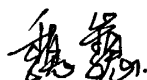




Y1862843

知识产权保护声明


本人郑重声明:我所提交答辩的学位论文,是本人在导师指导下完成的成果,该成果属于浙江大学理学院化学系,受国家知识产权法保护。在学期间与毕业后以任何形式公开发表论文或申请专利,均需由导师作为通讯联系人,未经导师的书面许可,本人不得以任何方式,以任何其它单位作全部和局部署名公布学位论文成果。本人完全意识到本声明的法律责任由本人承担。

学位论文作者签名 

日期: 2011 年 3 月 7 日

浙江大学研究生学位论文独创性声明

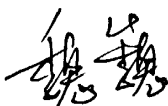
本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得 浙江大学 或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。


学位论文作者签名： 签字日期：2011 年 3 月 7 日

学位论文授权使用授权书

本学位论文作者完全了解 浙江大学 有权保留并向国家有关部门或机构送交本论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权 浙江大学 可以将学位论文的全部或部分内 容编入有关数据库进行检索和传播，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名：

导师签名：

签字日期：2011 年 3 月 7 日

签字日期：2011 年 3 月 7 日

致 谢

三年的研究生学习生活在这个万物复苏的季节将划上一个句号，而对于我的人生却只是一个逗号，我将面对新一次征程的开始。三年的科研生活在导师，实验室师长的帮助下走的辛苦而又收获满满，饮其流时思其源，成吾学时念吾师，在论文即将付梓之际，谨向我尊敬的导师陈平老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意。从我进入浙江大学读研深造伊始，陈老师就对我严格要求，从实验室仪器的基本操作，实验思路，研究方向的选定，一直到最后论文的撰写，每一步的进行都离不开陈老师的精心指导与亲切关怀。陈老师丰富的实践经验、渊博的专业知识、务实忘我的工作作风、宽以待人的处事态度使我终身受益匪浅，不仅让我掌握了基本的研究方法，还使我明白了待人接物与为人处世的道理。

同时我要特别感谢楼辉老师，感谢楼老师对我论文的严格指导。在课题组，楼老师不仅是一位老师，更像一名父亲，对学生的理解和宽容让我心生感动，我很荣幸能遇到这样一位可敬的好老师。

此外，我还要感谢实验室彭军师兄对我实验的指导，感谢邓丽洁师姐在生活上对我的关心和照顾，感谢凌飞师兄为我的树立的榜样作用，感谢秦玉师妹带给实验室的欢声笑语，感谢所有帮助过我的同学，谢谢你们！

最后，感谢我的爸爸妈妈，养育之恩，无以回报，你们永远健康快乐是我最大的心愿。

感谢国家重点基础研究发展计划(973 计划)的资助(2007CB210204)。

魏 巍

2011 年 1 月

目 录

摘 要	III
ABSTRACT.....	V
第一章 文献综述	1
1.1 生物油的研究背景	1
1.1.1 生物质的概念	2
1.1.2 生物质的类别	2
1.1.3 生物质能的利用形式	3
1.2 生物油的制备及其基本性质	4
1.2.1 生物质快速裂解制备生物油	4
1.2.2 生物油的基本性质	5
1.3 生物油的提质方法	9
1.3.1 生物油的催化加氢提质反应	9
1.3.2 生物油的催化裂解提质反应	12
1.4 ^{31}P -NMR 技术的原理和应用	14
1.4.1 ^{31}P -NMR 技术原理	14
1.4.2 ^{31}P -NMR 的应用	15
1.4.2.1 ^{31}P -NMR 技术检测木质素结构	15
1.4.2.2 ^{31}P -NMR 技术检测木材裂解油	19
1.5 论文的选题依据及研究内容	21
1.5.1 选题依据	21
1.5.2 主要研究内容	22
1.6 参考文献	23
第二章 实验部分	31
2.1 化学试剂	31
2.2 实验仪器	32
2.3 催化剂的制备	32
2.3.1 等体积浸渍法制备负载型贵金属催化剂	32

2.3.2 水热法制备负载型贵金属催化剂	32
2.4 生物油提质反应	33
2.4.1 生物油的来源	33
2.4.2 生物油提质反应过程	33
2.5 生物油的蒸馏	34
2.5.1 生物油原油的常压蒸馏	34
2.5.2 生物油原油的减压蒸馏	34
2.5.3 生物油提质产物的减压蒸馏	35
2.6 生物油提质前、后的 ^{31}P -NMR 分析方法	35
2.6.1 溶液的配制	35
2.6.2 生物油的磷化过程	35
2.6.3 生物油的磷核磁共振(^{31}P -NMR)分析	36
2.7 参考文献	36
第三章 负载型贵金属催化剂对生物油	37
高沸组分(HBF)催化提质的影响	37
3.1 前言	37
3.2 生物油原油 HBF 的 ^{31}P -NMR 分析	37
3.3 Pt 负载的催化剂上 HBF 的催化提质	38
3.3.1 Pt/ $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 为催化剂的生物油高沸组分提质反应	38
3.3.2 Pt/C 为催化剂的生物油高沸组分提质反应	40
3.3.3 Pt/MgO 为催化剂的生物油高沸组分提质反应	41
3.4 Pd 负载的催化剂上 HBF 的催化提质	43
3.4.1 Pd/ $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 为催化剂的生物油高沸组分提质反应	43
3.4.2 Pd/C 为催化剂的生物油高沸组分提质反应	43
3.4.3 Pd/MgO 为催化剂的生物油高沸组分提质反应	45
3.5 小结	47
3.6 参考文献	47
第四章 HZSM-5 催化剂上生物油高沸组分(HBF)的催化提质	49

4.1 前言.....	49
4.2 反应条件对生物油高沸组分(HBF)催化提质的影响.....	49
4.2.1 超临界条件下的催化提质反应.....	49
4.2.2 亚临界条件下的催化提质反应.....	50
4.2.3 常规条件下的催化提质反应.....	51
4.3 催化剂的酸强度对催化提质效果的影响.....	53
4.3.1 HZSM-5(Si/Al=22)上生物油 HBF 的催化提质反应.....	53
4.3.2 HZSM-5(Si/Al=100)上生物油 HBF 的催化提质反应.....	53
4.3.3 HZSM-5(Si/Al=300)上生物油 HBF 的催化提质反应.....	54
4.4 小结.....	57
4.5 参考文献.....	58
第五章 全文总结.....	59
在校期间的科研成果.....	60

摘 要

随着人们对能源短缺和环境等问题的日益关注,亟待寻找新的可再生替代能源。由生物质通过高温裂解或液化的方法制取的生物油,被认为是一种清洁的可再生能源,具有替代石化燃料的潜力。生物油是由水和含有碳链长短不一的醇、酯、醚、醛、酮、酸、烯烃、芳烃、酚类、糖类、蛋白质及其各种衍生物组成的混合物,成分复杂且易缩合不稳定,其酸性较强、含水量高、含氧量高、黏度高以及热值低等特性大大阻碍了作为燃料的推广使用。因此,生物油在使用前必须经过提质处理,才能达到高品位优质液体燃料的要求。迄今为止,对生物油有机组分的分析和生物油催化提质效果的评价主要依靠气相色谱-质谱(GC-MS)联用技术。但是,GC-MS方法并不能将生物油特别是生物油的高沸组分(high-boiling fraction, HBF)中的所有组分完全分析出来,HBF中会有一些高沸的大分子低聚物没有被分析出来,其分析结果不能准确有效反映生物油的组成和催化提质的效果。

本论文首次应用磷核磁共振($^{31}\text{P-NMR}$)技术定量分析了生物油 HBF 中醇、酚和羧酸各类羟基在催化提质前、后的含量,成功建立了新的生物油检测方法,对生物油质量标准的建立具有重要的参考价值。研究和评价了 Pt, Pd/ $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 、Pt, Pd/C、Pt, Pd/MgO 以及不同硅铝比的 HZSM-5 分子筛等催化剂和不同反应条件对生物油催化提质效果的影响。 $^{31}\text{P-NMR}$ 测量表明,生物油 HBF 中的醇、酚和羧酸类羟基主要以脂肪族醇、羧酸和酚类化合物为主,而酚类化合物中缩合酚类物质几乎可以忽略,主要以非缩合酚类物质为主,非缩合酚羟基单元主要为愈创木基酚羟基和 *p*-羟苯基酚羟基,这些羟基主要来自于单苯环酚类化合物,比如愈创木酚,苯酚,丁香酚,香草醛等。

实验结果表明,反应条件对生物油 HBF 催化提质效果的影响较大,超临界条件有利于生物油 HBF 中脂肪族醇和羧酸类化合物的转化,但不利于非缩合酚类物质的转化,常规条件下的催化提质反应反而能促进非缩合酚类物质的转化。此外,催化剂的酸碱性及其强度也是影响生物油 HBF 催化提质的重要因素,催化剂的酸性和碱性都有利于生物油 HBF 中大量脂肪族醇和羧酸类化合物的酯化反应。增加催化剂的酸强度可以促进脂肪族羟基和羧羟基的转化,而在碱性催化

剂 Pt, Pd/MgO 的催化提质过程中, 即使生物油 HBF 中的脂肪族醇和羧酸类化合物反应形成酯而显著减少, 但由于碱的亲核催化作用而导致部分生成的酯水解, 因而催化提质后脂肪族醇和羧酸类化合物尚有一定量的残余。在超临界条件下, 使用不同酸强度的 HZSM-5 分子筛催化剂都能使生物油 HBF 中的羧羟基完全转化, 而且脂肪族羟基含量的减少与 HZSM-5 分子筛硅铝比的下降呈顺变关系, 但其非缩合酚羟基的含量受不同硅铝比分子筛催化剂酸强度的控制。在超临界催化提质过程中, 由于 HZSM-5 催化剂一方面可以使非缩合酚羟基催化转化(转化速率), 另一方面又同时促进生物油中芳香低聚物催化裂解成酚类化合物(生成速率), 因此, 催化提质后非缩合酚羟基的含量取决于酚类化合物的净转化速率。

关键词: 磷核磁共振; 生物油; 催化提质; 超临界

Abstract

With continuing concern over fossil fuel shortage and severe environmental problems, more attention was being focused on exploitation of clean renewable energies. Bio-oil, a liquid product from the pyrolysis of biomass under conditions of rapid heating, is recognized as one of the most promising alternative fuels and receives increasing attention. The crude bio-oil is a complicated oxygen-containing mixture which generally contains a wide variety of alcohols, esters, ethers, aldehydes, ketones, acids, olefins, aromatics, phenols, carbohydrates, protein and derivatives, and as a result, crude bio-oil exhibits some undesired properties such as acidity, high viscosity, thermal instability, high water and oxygen content and low heating value compared with that of fossil fuels, which hinder the widespread use of bio-oil as a fuel. Therefore bio-oil needs to be upgraded to improve its quality for its practical application.

Up till the present moment, gas chromatography (GC)/mass spectrometry (MS) is still a primary methodology for a full analysis of the organic components of bio-oil and the evaluation for bio-oil catalytic upgrading effect. GC/MS method, however, has obvious disadvantages for the analysis of the high-boiling fraction (HBF) of bio-oil which contain lots of high-molecular-weight or high-boiling-point compounds, and thus can not demonstrate complete composition and efficiency of upgrading process for bio-oil.

Quantitative ^{31}P -NMR spectroscopy was successfully used to measure the hydroxyl and carboxyl content in HBF of bio-oil before and after upgrading. The crude bio-oil was upgraded using Pt, Pd/Al₂(SiO₃)₃, Pt, Pd/C, Pt, Pd/MgO and HZSM-5 with different Si/Al ratios as catalysts in different reaction conditions. According to the ^{31}P -NMR spectra, aliphatic OH moieties, carboxylic acids and phenolic OH (noncondensed and condensed phenolic structure) are main hydroxyl types in HBF of bio-oil. The noncondensed phenolic structure (guaiacyl and *p*-hydroxyphenyl phenolic hydroxyl) is derived from single-ring phenolic compounds

such as guaiacol, phenol, eugenol, and vanillin. In comparison with the noncondensed phenolic hydroxyl, the condensed phenolic structure is almost non-existent in HBF of bio-oil. The experimental results showed that reaction condition has a great effect on efficiency of upgrading for HBF of bio-oil. Supercritical condition can promote the conversion of aliphatic OH moieties and carboxylic acids, but has the disadvantage for noncondensed phenolic structure. On the contrary, noncondensed phenolic structure is converted more easily in convention condition. In addition, the acidity and alkalinity of catalysts are also an important factor on efficiency of upgrading for HBF, and both beneficial to esterification between aliphatic OH and carboxylic acids in HBF of bio-oil. The increasing of the acid strength of catalysts can promote the conversion of the aliphatic hydroxyl and carboxyl hydroxyl. In the upgrading process of HBF with the alkaline catalysts of Pt, Pd / MgO, aliphatic OH and carboxylic acids are significantly reduced due to esterification, however, the part of hydrolysis of the generated esters due to the alkali nucleophilic catalysis results in a residual amount of aliphatic OH and carboxylic acids after catalytic upgrading. During the super-critical upgrading process, carboxylic acids are almost eliminated using HZSM-5 catalysts with different Si/Al ratio, which is attributed to esterification with alcohols catalyzed by acidic HZSM-5 catalyst. The content of aliphatic OH moieties in the upgraded HBF decreases with the increasing of the acid strength of catalysts, which also controls the content of the non-condensed phenolic hydroxyl during the super-critical upgrading process. The acid strength of HZSM-5 catalysts could determine the catalytic conversion rate of noncondensation phenolic hydroxyl, and the generation rate of new phenolic compounds due to the catalytic cracking of aromatic oligomers in the meantime. Therefore, the content of noncondensation phenolic hydroxyl depends on the net conversion rate of phenolic compounds after catalytic upgrading.

Keywords: ^{31}P -NMR; Bio-oil; Catalytic upgrading; Super-critical

第一章 文献综述

1.1 生物油的研究背景

随着人们对能源短缺和环境等问题日益关注,亟待寻找新的可再生的替代能源。由生物质通过高温裂解或液化的方法制取的生物油,被认为是一种清洁的可再生能源,具有替代石化燃料的潜力¹。

生物质是指通过光合作用而形成的各种有机体,包括所有的动植物和微生物。而所谓生物质能(Biomass Energy),就是太阳能以化学能形式贮存在生物质中的能量形式^{2,3}。生物质作为一种能源物质,具备可再生,储量大,不受地域和时间限制,洁净环保以及分散性广等优点,因此生物质能是一种极具发展潜力的可再生能源。

目前生物质技术的研究和开发已成为世界重大热门课题之一,欧美发展生物质能起步较早,1992 世界环境与发展大会召开后,北欧各国就大力发展木材发电,德国大力发展沼气,美国加快燃料乙醇和木材发电的启动。随后一些新兴的发展国家也启动了生物质技术的研究和开发,如巴西的酒精能源计划,印度的绿色能源工程等,均重点研究,开发和利用生物质能。到 2005 年底,全世界生物燃料乙醇年产量约 3000 万吨左右,主要集中在美国和巴西;生物柴油年产量约 200 万吨,主要集中在德国。

美国在生物质能源开发方面目前处于国际领先地位。早在 1983 年美国政府就制定了地区性生物质能发展计划建立了由政府资助,能源部管理的生物质能技术推广网。由于基于化石燃料对环境造成的污染很难控制,化石燃料价格的日趋上涨,并且燃料废弃物处理也日益棘手,处理成本日益增加等这些问题,美国在 1995 年开始悄然兴起一股生物质能使用以及投资热,且呈日益增长之势。到 2003 年生物质能占美国总耗能的比例已近 4%。2007 年,布什政府宣布将在未来 10 年内使美国的化石燃料的消耗减少 20%。2008 年 10 月,生物质研究与开发委员会公布了《国家生物燃料行动计划》(National Biofuels Action Plan)。该计划从可

持续发展, 生物质原料生产, 生物质原料的后勤保障(收割、处理和储运等), 生物质的转化技术, 生物质分布的基础设施, 生物燃料与化石燃料的混合, 环境、健康与安全等七方面规划了美国生物能发展方向。2009年5月, 美国能源部宣布将投入7.865亿美元用于生物燃料的研究, 其中2000万美元专用于燃料乙醇的研究, 发展E85型燃料; 1.1亿美元用于新型生物燃料(如海藻生物燃料)的研究。

近年来我国也充分认识到发展生物质能源的重要性和迫切性。2005年2月, 我国颁布了《中华人民共和国可再生能源法》, 该法的实施将有力的促进生物质能源在可再生能源的发展。同年, 中国工程院在人民大会堂举行了“中国生物质工程论坛”, 把生物质产业确定为朝阳产业, 为促进“三农”问题的解决开辟了新的战场。

1.1.1 生物质的概念

生物质是指通过光合作用而形成的各种有机体, 是一种可持续资源。

广义概念: 生物质包括所有的植物、微生物以及以植物、微生物为食物的动物及其生产的废弃物。有代表性的生物质如农作物、农作物废弃物、木材、木材废弃物和动物粪便。

狭义概念: 生物质主要是指农林业生产过程中除粮食、果实以外的秸秆、树木等木质纤维素(简称木质素)、农产品加工业下脚料、农林废弃物及畜牧业生产过程中的禽畜粪便和废弃物等物质。

1.1.2 生物质的类别

生物质按照生物质能源资源可以分为如下四类:

- (1) 森林资源(如玉米、薯类、甘蔗、甜菜等以及秸秆、谷壳等)。
- (2) 农业资源(如白杨、桉树, 木材废料、树皮、锯木等)。
- (3) 水生生物资源(如马尾藻、海带等海藻)。

(4) 城乡工业和生活有机物资源(如城市垃圾、食品工业废弃物等)。

1.1.3 生物质能的利用形式

生物质能的主要利用形式包括生物质气化发电、气化集中供气、直接燃烧供热、压块成型和制取生物燃料等。目前，由植物纤维素类、淀粉类、蔗糖类作物等生物质资源转换制取生物乙醇和生物柴油已经投入商用。图1.1给出了生物质能转化的主要形式。

- (1) 气化。生物质气化是在高温条件下，通过利用空气中的氧气或含氧物做气化剂，将生物质转化制得可燃气(主要是氢气、一氧化碳和甲烷)，可燃气再通过进一步的合成反应制得以醇醚为主的液体燃料。
- (2) 热裂解或液化。生物质在隔绝空气或少量空气高温快速裂解制备生物油，生物油是一种极其复杂的有机混合物，可以通过催化提质提高其品位。
- (3) 水解。生物质水解重整制备生物燃料。

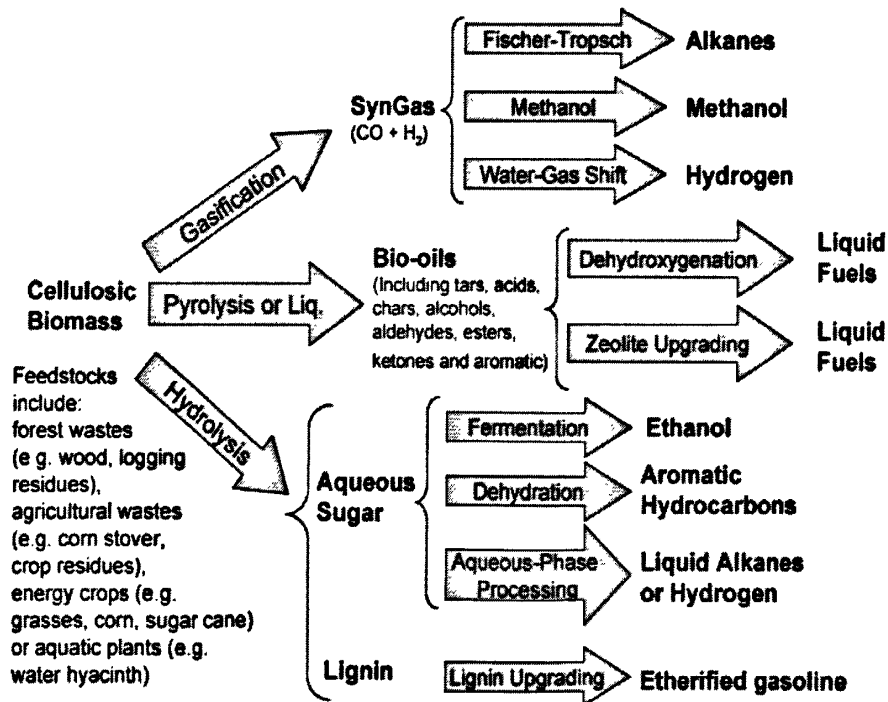


图 1.1 生物质能的转换形式³

Fig.1.1 Schematic diagram of biomass energy production

1.2 生物油的制备及其基本性质

1.2.1 生物质快速裂解制备生物油

生物油, 又称生物质热解油^{4,5,6,7,8}, 主要是通过生物质的快速热裂解制备的, 此方法是目前最高效的生物质热裂解油转化技术。快速热裂解是在隔绝空气或许可少量空气的条件下, 快速 ($>100^{\circ}\text{C}/\text{s}$) 升温到一定的温度 ($450\sim 550^{\circ}\text{C}$), 产物以极短的时间 ($<2\text{s}$) 通过反应器, 通过快速冷凝得到生物油, 其产率可以达到 $60\sim 95\text{ wt}\%$ ⁹。图1.2所示制备生物油的一般过程。生物质经过干燥和一定的物理粉碎后进入流化床反应装置, 产物经过分离器分离出焦炭后, 剩余部分冷凝得到生物油。

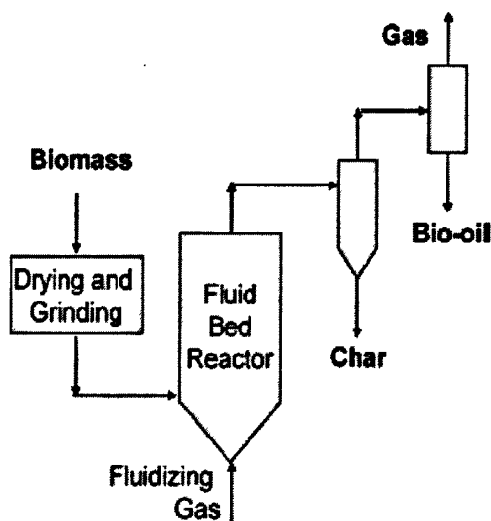


图 1.2 生物油生产装置示意图¹⁰

Fig.1.2 Schematic diagram of bio-oil production

生物质升温速率以及温度极大影响最后的裂解产物。图1.3所示生物质的几种不同裂解途径, 以及获得的产物。

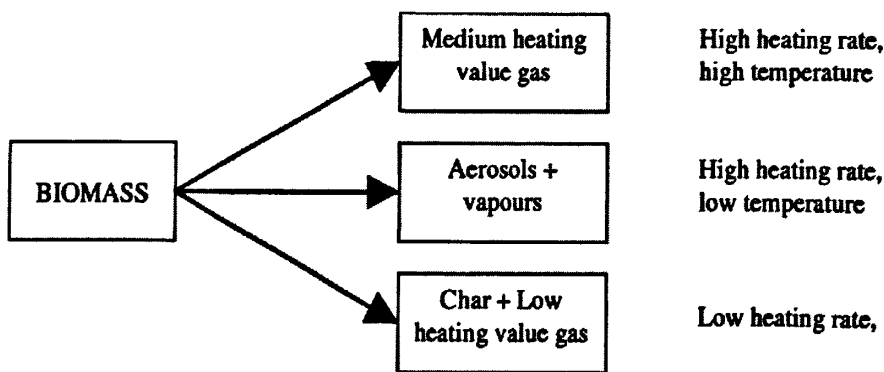


图1.3 生物质裂解途径及产物¹⁰

Fig.1.3 Biomass pyrolysis pathways and production

从图1.3可以看出，生物质以高升温速率迅速加热到高温，产物为中等热值气体，冷凝后生物油。生物质以高升温速率迅速加热到较低温度，产物为气溶胶和蒸汽。生物质慢速加热产物为焦炭。

快速热裂解制备生物油的高效实用性引起了国内外很多学者专家的关注。国内很多科研机构 and 高校都开展了相应的研究，其中比较有广泛的代表性的：自行设计具有自主知识产权快速热裂解装置制备生物油的中国科学技术大学朱锡锋^{11, 12, 13}团队，自主设计流化床快速热裂解装置制备生物油的浙江大学王树荣^{14, 15, 16, 17, 18}团队，研究木屑及水解残渣快速热裂解特性的华中理工大学颜涌捷^{19, 20, 21}团队。

1.2.2 生物油的基本性质

生物油是一种具有焦油气味，成分复杂的不稳定黑色液体。包括酸类、酚类、醛类、酮类、酯类以及糖类等物质，除了有机组分外，还有大量的水。其化学组分构成受到原料，生产条件以及储运条件等因素影响^{22, 23, 24, 25, 26}。

生物油主要是纤维素、半纤维素、木质素三者热裂解后形成的不同分子量的化合物组成，因此和石油燃料在理化性质有明显的区别。表1.1显示了生物油和石油燃料的基本理化数据。

- (1) 氧含量。生物油的氧含量很高,达到35~40%。这些氧元素大部分存在于已经被确认的生物油300多种化合物中,其中含氧最丰富的单个化合物是水,其次为酸类、酚类、醛类、酮类、酯类以及糖类等。而石油燃料的含氧量很低,只有1.0%。高含氧量的特点导致生物油热值比石化燃料低50%左右,仅20 MJ/kg。
- (2) 含水量。生物油中的含水量²⁷主要来自于原料自身的水分以及裂解反应中产物的脱水,达到15~30%。因此生物油的水含量的高低主要取决于原料自身类型和热裂解反应过程。生物油中的水份降低了生物油的热值,但另一方面却增加了它的流动性,方便其运输。石油燃料几乎不含水。
- (3) 挥发性。由于化学成分复杂,生物油具有很大的沸点范围。生物油的初始沸点在100℃以下,直到温度在250~280℃时,开始有蒸出物。因此生物油不可能达到在燃烧之前完全气化。
- (4) 腐蚀性。生物油中含有大量的酸类,这些酸类主要是乙酸和甲酸,其pH值达到2.5。酸性强会导致生物油具有较大的腐蚀性,特别是对一些钢制和铝制容器。
- (5) 燃烧品性。燃烧品性很大程度上决定了生物油品质的优劣。由于含有大量的非挥发性化合物,生物油燃烧需要很高的能量,一旦点燃,生物油便可以维持长久的火焰燃烧。目前, Sandia 国家实验室正在着力研究生物油的燃烧性能^{28,29}。

综上所述,有生物油具有含氧量高、含水量高、酸性强、热值低、粘度大等特点,从而限制了生物油的应用,因此,生物油在使用前必须经过有效的提质处理,才能达到高品位优质液体燃料的要求。

表1.1 生物油的典型物化性质³⁰

Table 1.1 Typical Properties of Wood Pyrolysis Bio-oil and of Heavy Fuel Oil

physical property	bio-oil	heavy fuel oil
moisture content, wt %	15-30	0.1
pH	2.5	-
specific gravity	1.2	0.94
elemental composition, wt %		
C	54-58	85
H	5.5-7.0	11
O	35-40	1.0
N	0-0.2	0.3
ash	0-0.2	0.1
HHV, MJ/kg	16-19	40
viscosity (at 50 °C), cP	40-100	180
solids, wt %	0.2-1	1
distillation residue, wt %	up to 50	1

表1.2列出的是以秸秆为原料，通过高温快速热裂解获得生物成分。从表中可以看出，生物油主要含有酸类、酚类、醛类、酯类、酮类以及醇类等物质，其中酸类最多，达到17.64%，其次是糖类和酮类，其含量分别为15.38和9.87%，此外脂类和酚类也占比较大的比例。

表1.2 生物油的组成(秸秆)³¹

Table 1.2 Composition of pyrolysis bio-oil from (straw)

crude bio-oil	area %
Acids	
acetic acid	17.64
2-propenoic acid, 2-methyl-, ethyl-	1.09
benzeneacetic acid, 4-hydroxy-3-methyl-	1.31
benzoic acid, 4-hydroxy-3-methoxy-	1.44
gluconic acid, 2,3,4,6-tetrakis-O-	11.69
Phenols	
phenol	0.99
phenol, 4-methyl-	0.67
phenol, 2-methoxy-	4.58
phenol, 4-ethyl-	1.12
phenol, 2-methoxy-4-methyl-	2.05
1,2-benzenediol	2.40
phenol, 4-ethyl-2-methoxy-	0.80
2-methoxy-4-vinylphenol	1.47
3-allyl-6-methoxyphenol	0.96
phenol, 2,6-dimethoxy-	1.02
Esters	
acetic acid, methyl ester	5.93
butanedioic acid, dimethyl ester	0.92
Ketones	
2-propanone, 1-hydroxy-	9.87
2-cyclopenten-1-one	0.35
2-propanone, 1-(acetyloxy)-	0.19
2-cyclopenten-1-one, 3-methyl-	0.76
2(5H)-furanone	1.31
2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	3.10
2(3H)-furanone, dihydro-5-propyl-	1.44
ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyph-	0.80
Aldehydes	
furfural	2.08
vanillin	2.37
Others	
methane, diethoxy-	2.14
1,6-anhydro- β -D-glucopyranose	15.38

1.3 生物油的提质方法

生物油因高含水量，含氧量，强酸性，组成复杂，粘度大热值较化石燃料低以及不稳定等不能作为发动机燃料³²。必须对生物油进行处理以提高其质量，形成高品质的优质燃料。催化加氢和裂解以及超临界处理时目前的主要提质手段。

1.3.1 生物油的催化加氢提质反应

催化加氢的主要目的是脱除生物油中的氧，减小化合物分子量，增加生物油的碳氢含量的比例，从而提高热值，因此不同于化石燃料主要是去除硫和氮元素为目的。生物油加氢脱氧（HDO）反应温度一般在573-873K之间，氢气压一般不超过10MPa，CoMo/Al₂O₃^{33,34,35}和NiMo/Al₂O₃为HDO使用最广泛的催化剂。HDO过程中，生物油中的氧和氢气反应生成无污染的水，同时使生物油中的不饱和键饱和^{36,37}。

生物油成分非常复杂，因此对其做加氢脱氧的研究变的非常困难。目前最多的是选取生物油中的一种或几种比较具有代表性的化合物作为模型研究。S.T. Oyama³⁸等选取邻甲氧基苯酚作为研究对象，图1.4所示为邻甲氧基苯酚HDO过程一般的转化路径。

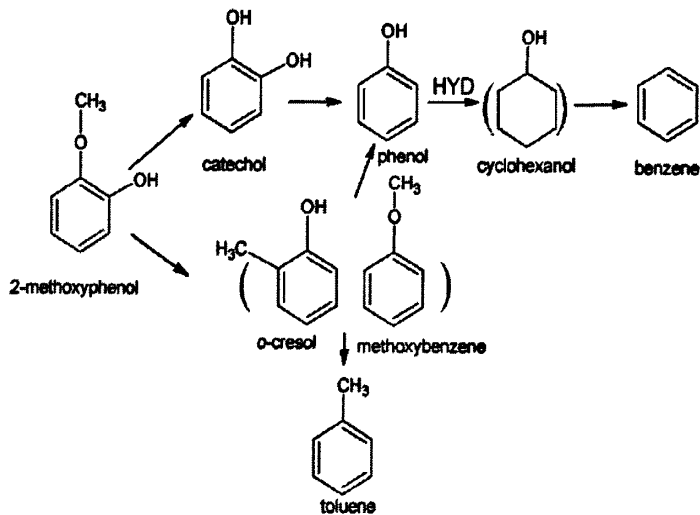


图 1.4 邻甲氧基苯酚加氢脱氧机理³⁸

Fig.1.4 Reaction network of HDO for guaiacol

同时S.T. Oyama等还研究了邻甲氧基苯酚的催化转化的选择性。从表1.3中列出了邻甲氧基苯酚的转化情况，从表1.3中可以看出，Ni₂P/SiO₂做催化剂时，邻甲氧基苯酚的转化率最高，达到80%，产物主要是苯，选择率为60%。在WP/SiO₂做催化剂时，转化率为60%，而此时苯酚的选择性达到100%。

表 1.3 邻甲氧基苯酚的催化转化³⁸

Table 1.3 Catalytic conversion of guaiacol



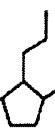
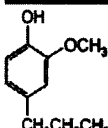
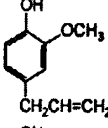
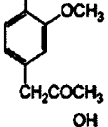
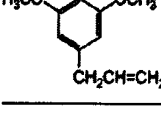
	Total conversion (%)	Product distribution (%)				
		Phenol	Benzene	Methoxybenzene	Toluene	C3-C5
Ni ₂ P/SiO ₂	80	30	60	10	0	0
Co ₂ P/SiO ₂	70	32	52	1	0	15
Fe ₂ P/SiO ₂	64	94	0	6	0	0
WP/SiO ₂	60	100	0	0	0	0
MoP/SiO ₂	54	28	53	0	4	15

表1.4中列出了其他含甲氧基的酚类化合物，其反应途径遵循加氢-脱甲氧基-脱水-再加氢。

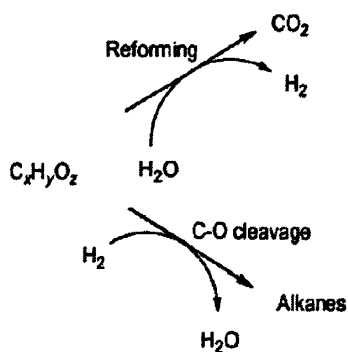
Crocker⁴⁰等模拟了多组生物油的加氢提质反应，反应温度350℃，以Pt/Al₂O₃为催化剂，此反应过程所需要的氢气是原位产生的，不需要外加氢气。反应以模型化合物的质量百分比计分别为：4%乙二醛+4%糠醛+5%甲醇+8%香草醛+8%葡萄糖+8%1-羟基-2-丙酮+12%乙醛+14%乙酸+17%邻甲氧基苯酚+20%水作为原料模拟生物油。结果表明，提质后模型化合物的含氧量从41.3 wt%降至2.8 wt%，效果非常明显，图1.5所示其可能的反应机理，主要是C-O的断裂和加氢。

表 1.4 酚类物质的催化转化³⁹

Table 1.4 Catalytic conversion of phenols

Reactant	Conv. [%]	Selectivity [%]				
					CH ₃ OH	Cyclic alcohol (ketone)
	100	66	3.0	6.7	7.2	17
	99	65	3.5	5.0	7.4	18
	100	71	3.1	5.2	8.2	12
	92	58	3.6	5.4	12	21

Light oxygenates:



Aromatics:

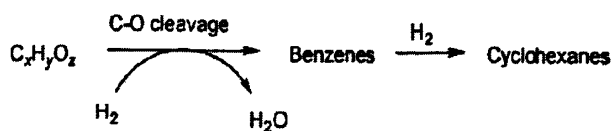


图1.5 反应机理示意图⁴⁰

Fig.1.5 Reaction mechanism for model compounds

综上所述, HDO在生物油提质反应中应用非常广泛, 提质效果很明显, 提升了生物油的品质。但HBO过程需要消耗大量的氢气, 在目前提倡节能减排的大背景下, 如何降低提质过程中氢气的消耗量还需要进一步研究。

1.3.2 生物油的催化裂解提质反应

生物油的催化裂解提质反应是通过催化剂的应用使其含有的氧以CO、CO₂或者水的形式排除, 降解为碳氢化合物, 从而提高生物油的热值和稳定性。目前使用的催化剂主要是以固体酸类居多, 比如HZSM-5, 硅酸铝以及各类分子筛。

Bakhshi^{41, 42, 43, 44, 45, 46}等研究了HZSM-5, H-Y型分子筛, 硅酸铝以及silicalite等为催化剂对生物油进行提质反应, 考察催化剂的脱氧作用, 其目标产物为碳氢化合物。

结果表明, 碳氢化合物的产量随着催化剂的不同而不同, 其具体产量为: HZSM-5(27.9%), H-Y型分子筛(14.1%), 硅酸铝(13.2%), H型丝光沸石(4.4%), Silicalite(5%)。以HZSM-5和H-Y型分子筛为催化剂时, 所生成碳氢化合物中主要是芳香烃(甲苯、二甲苯以及甲基甲苯等); 而以硅酸铝、H型丝光沸石和Silicalite为催化剂时, 所生成的碳氢化合物则以脂肪烃居多(C₆~C₉烃类)。例如, 催化剂为HZSM-5, 反应温度为340℃时, 气体产物占14.8 wt%, 包括CO, CO₂, C₁~C₄的烷烃和烯烃。产物中蒸馏出来的有机组分占10.5 wt%, 主要是烃类物质, 其中脂肪烃占62.2%, 还包括少量的酚类和酮类。这说明, 生物油中的氧经过提质反应, 以CO和CO₂的形式脱除, 生成烷烃, 生物油的品质得到了提高。提质过程中发生的反应包括裂解、异构化、环化、芳构化以及聚合等。

Gayubo^{47, 48}通过模型化合物的反应解释了HZSM-5催化提质反应的机理。反应的模型化合物包括正丙醇、异丙醇、正丁醇、2-丁醇、苯酚、邻甲氧基苯酚、丙酮、丁酮以及乙酸等, 这些化合物都是生物油中常见的含氧化合物。反应机理如图1.8所示。

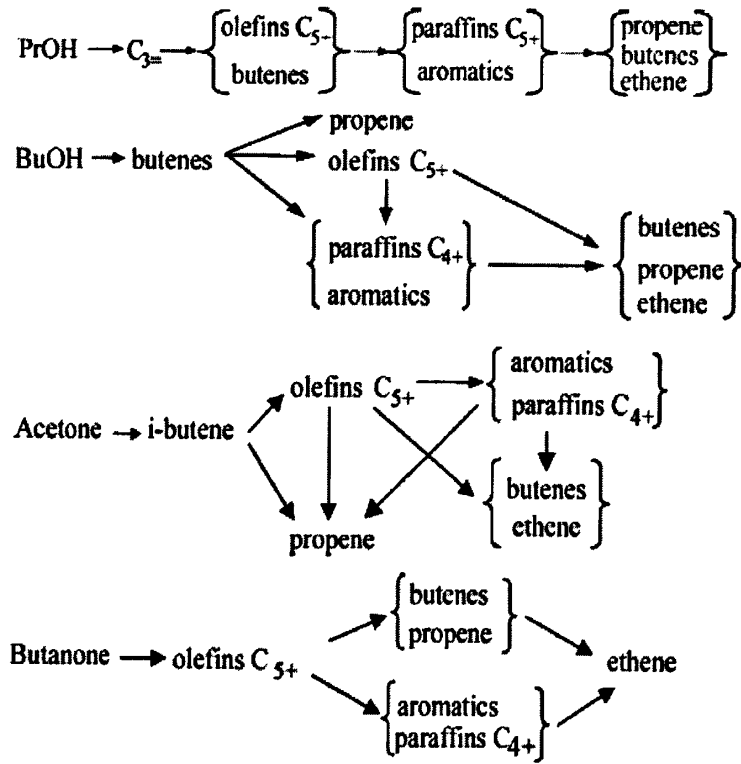


图 1.8 HZSM-5 催化的模型化合物提质反应机理^{47,48}

Fig.1.8 Reaction pathways for upgrading of model compounds catalyzed by HZSM-5

从图 1.8 中可以看出，C3 和 C4 的醇类在反应中首先生成烯烃，再进一步生成正构烷烃。酚类物质在 HZSM-5 上的活性很低，苯酚经过反应生成少量的丙烯和丁烷，邻甲氧基苯酚则容易结焦积碳。乙酸首先生成丙酮，丙酮脱水生成烯烃，进一步生成 C₅₊ 烯烃，再进一步转化为正构烷烃、芳烃以及 C₁~C₄ 的烯烃等。丁酮的转化途径与丙酮的转化途径相似。

Almeida⁴⁹ 等人将生物油模型化合物（乙酸、羟基丙酮和苯酚）和汽油的混合物进行流化催化裂化反应 (FCC)，催化剂为 90%E-CAT+10%ZSM-5。结果发现，10%的模型化合物能在反应中转化为汽油组分。

综上所述，在生物油的催化裂解提质反应中，催化剂主要为 HZSM-5，采用气固相反应。HZSM-5 催化机理为碳正离子机理，能有效地促进裂解、异构化等反应，有效地降低生物油中的氧含量，提高生物油的品质。

1.4 ^{31}P -NMR 技术的原理和应用

核磁共振谱是基于元素的原子核在强外磁场作用下,使磁性核产生磁能级的共振跃迁。这种核射频频区电磁波的吸收称为核磁共振谱。它是近代分析方法之一,在化学领域具有很大用途,特别是在测定分子化学结构方面作用更加突出。 ^{31}P 是一种核自旋量子数不为0($I=1/2$)的原子核,其自然丰度为100%,因此,它是一种可用核磁共振技术分析含磷化合物结构的理想的原子核。其基本原理是用含有不稳定氢的化合物与磷化试剂反应生成含磷的衍生物来标记这些活泼中心,然后用 ^{31}P -NMR光谱技术进行测定,其目前主要应用于木质素^{50, 51, 52, 53, 54, 55}、树脂⁵⁶、植物油^{57, 58, 59}等含有各类羟基的物质,本节主要介绍木质素结构测定的应用。

1.4.1 ^{31}P -NMR 技术原理

利用2-氯-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧磷杂环戊烷作为磷化试剂来标记物质中具有不稳定氢的基团,然后测定 ^{31}P -NMR光谱,由于物质中的羧基、酚羟基和醇羟基磷衍生物的 ^{31}P -NMR核磁共振信号的化学位移在明显不同的区域,对这些羟基信号区域进行积分,就可以得到积分值,然后根据内标量,计算出木素中各官能团的含量。由于衍生物中磷原子周围都是氧原子, ^{31}P -NMR的信号都是无偶合的单峰。并且这种 ^{31}P -NMR核磁共振没有NOE效应。对于定量测定官能团极有利。Jiang等人^{60, 61}对具有不同羟基模型化合物分析,得到各羟基化学位移区域,如表1.5所示。

各类酚的磷衍生物 ^{31}P -NMR光谱中的化学位移 δ 在137.4~143.1ppm范围,一般来说,在苯环邻位取代基对 ^{31}P -NMR化学位移影响大,而对/间位取代基对 ^{31}P -NMR的影响较小。

醇羟基虽然存在伯、仲、叔三类,但是在木素结构中只有前两种。各类醇的磷衍生物的 ^{31}P -NMR光谱的化学位移 δ 在149.2~146.0ppm范围。一般来讲,伯醇的磷衍生物 ^{31}P -NMR化学位移较酚类羟基向低场移2,而仲醇的磷衍生物 ^{31}P -NMR化学位移较伯醇向低场移0.5-2.5ppm。

在 ^{31}P -NMR研究中, 羧酸可分两类, 一类是除被磷衍生化的羧基外, 无其它基团, ^{31}P NMR的信号将出现在高场; 另一类是邻二酸。第一类羧基磷衍生物的 ^{31}P -NMR化学位移出现在135ppm处, 第二类出现相差7ppm左右。

表 1.5 官能团的化学位移⁶⁰

Table 1.5 Chemical shift of functional groups

Functional groups	Chemical shift δ (ppm)
Carboxyl COOH	135.5-134.5
Aliphatic OH	149.2-146.0
Guaiacyl OH	140.0-138.8
<i>p</i> -Hydroxyphenyl OH	138.2-137.4
Syringyl OH	143.1-142.38

1.4.2 ^{31}P -NMR 的应用

1.4.2.1 ^{31}P -NMR 技术检测木质素结构

木质素是由聚合的芳香醇构成的一类物质, 存在于木质组织中, 主要作用是通过形成交织网来硬化细胞壁。木质素中含有脂肪族羟基、羧基、以及不同结构的酚羟基(包括愈创木酚、紫丁香型和对羟基苯基型的酚羟基)。 ^{31}P -NMR 用于测定木素结构是 20 世纪 90 年代才发展起来的新手段。在 ^{31}P -NMR 谱图中可以清晰地分辨木素中的酚羟基、脂肪羟基和羧基等特征官能团。对这些羟基信号区域进行积分, 就可以得到积分值, 然后根据内标量, 计算出木素中各官能团的含量。

Argyropoulos 等人^{62, 63, 64}首次利用 ^{31}P -NMR 技术分析木质素结构。图 1.9 是所

示的分别是蒸汽爆破白杨木质素和蒸汽爆破黄杨木质素以及球磨木棉木质素的³¹P-NMR谱图。Jiang等人^{60,61}先前的工作已经证明141.9 ppm处的小峰代表5,5-二苯酚羟基结构。通过积分,蒸汽爆破白杨木质素中5,5-二苯酚羟基结构大概占总酚羟基15%左右,而球磨同样来自白杨木质素中5,5-二苯酚羟基结构大概占总酚羟基8%左右,这说明蒸汽爆破法能够减少木质素的聚合反应。此外,Argyropoulos还利用³¹P-NMR分析木素的β-O-4结构。它不但能区别脂肪族伯醇和仲醇,而且能区别β-O-4键的立体构象即赤式和苏式^{65,66}。这可从Adler等的木素烷基化实验得出结论⁶⁷。武书彬等人^{68,69,70}利用³¹P-NMR技术分析五种物质的木质素中各官能团的含量,结果如表1.6所示,玉米秆皮质部木质素的紫丁香基含量最低。蔗渣木质素的对羟基含量在三种木素中最高。麦草木质素中对羟基和紫丁香基单元的含量接近,但愈创木基含量远高于这两项。

表1.6 定量³¹P-NMR测定的五种木质素功能基含量⁶⁸ (mmol/g)

Table 1.6 Quantitative Determination of the Hydroxyl and Carboxyl Moieties in five types by ³¹P-NMR Spectroscopy

官能团	脂肪族羟基	愈疮木基(G)酚羟基	p-羟基(H)酚羟基	紫丁香基(S)酚羟基	总缩合酚羟基	总酚羟基	总羟基	羧基含量	
Stp-NMR 化学位移, σ	149.2-146.0	140.0-138.8	138.2-137.4	143.1-142.38	144.5-143.1-142.4-141.5	-	-	135.5-134.5	
各功能基含量	麦草	5.06	0.59	0.29	0.22	0.17	1.44	6.50	0.16
	稻草	1.15	0.24	0.41	0.06	0.13	0.84	1.99	0.21
	蔗渣	1.64	0.46	0.80	0.20	0.29	3.21	4.85	0.22
	玉米秆	1.31	0.16	0.28	0.02	0.01	0.49	1.80	0.08
	毛竹	3.86	0.39	0.23	0.24	0.25	1.19	5.05	0.26

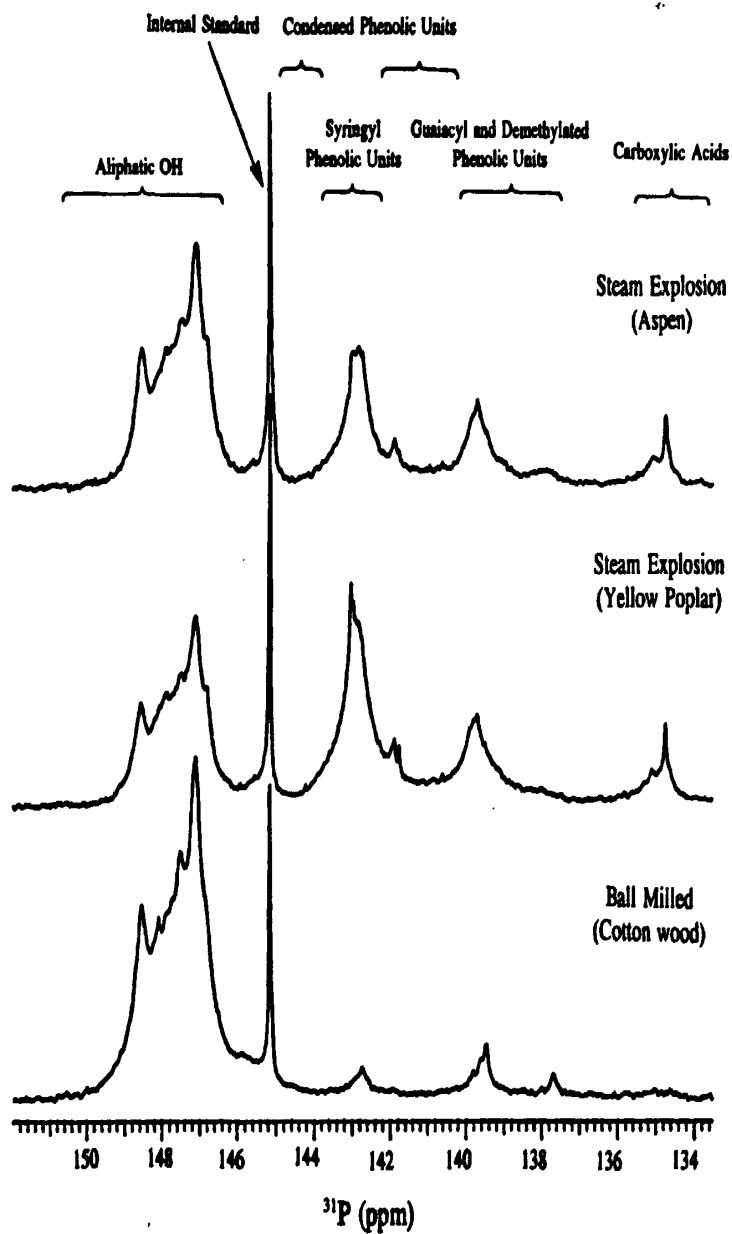


图1.9 蒸汽爆破白杨和黄杨木质素的³¹P-NMR谱图⁶²

Fig.1.9 Quantitative ³¹P-NMR spectra and signal assignment of steam explosion lignins from aspen, yellow poplar and a ball-milled enzyme lignin from cottonwood

Jaskelainen⁷¹利用定量³¹P-NMR测定了酸水解木素、酶解木素以及两者结合水解得到的木素。从图1.10和表1.7可以发现酸解木素中芳基醚键含量较另两种木素

少；而酚羟基含量在酸解木素中最高，在酶解木素中最低。

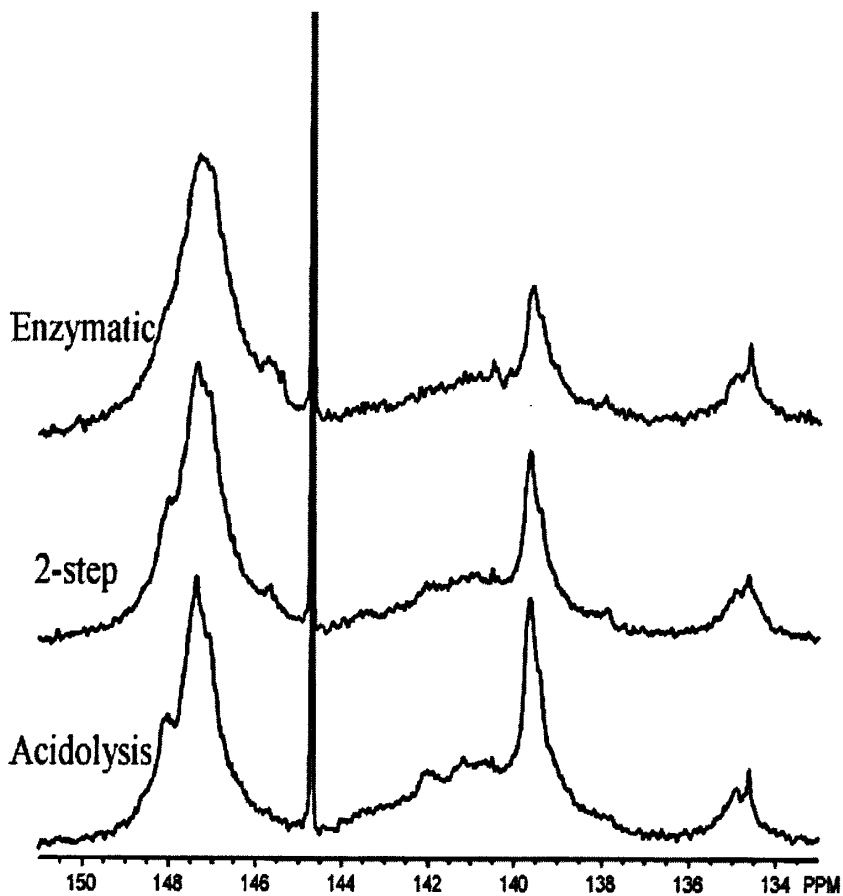


图1.10 水解木素、酶解木素以及两者结合水解得到的木素 ^{31}P -NMR谱图⁷¹

Fig.1.10 ^{31}P -NMR spectra of residual lignins isolated by acidolysis, two-step and enzymatic isolation procedures

表1.7 ^{31}P -NMR和紫外测定木质素中酚羟基和其他官能团含量⁷²(mmol/g)

Table 1.7 Phenolic hydroxyl (PhOH) contents and other functional groups of the lignins as determined by ^{31}P -NMR and difference UV methods

	Acidolysis	Two-step	Enzymatic
Total phenolic OH ^a (mmol/g)	2.19	1.81	1.37
Total phenolic OH ^b (mmol/g)	2.20	2.06	1.65
Condensed PhOH ^a (mmol/g)	1.14	0.94	0.70
PhOH in 5-5' biphenols ^a (mmol/g)	0.58	0.49	0.37
Weakly acidic PhOH ^b (mmol/g)	0.31	0.35	0.29
Conjugated PhOH ^b (mmol/g)	0.33	0.31	0.20

^aMeasured using ^{31}P NMR

^bMeasured using difference UV method

1.4.2.2 ^{31}P -NMR 技术检测木材裂解油

防腐剂广泛运用于保护木材免于昆虫和真菌的侵害，铬化砷酸铜 (CCA) 是主要的木材防腐剂。但是由于 CCA 对人体具有致癌作用，美国环境保护局 (USEPA) 已在 2002 年宣布将逐步淘汰防腐剂 CCA 在木材中的使用。但是目前仍然有 750 亿英尺添加 CCA 防腐剂的木材在全美使用，因此对添加防腐剂 CCA 木材废料的处理是目前非常艰巨的问题。

目前，低温裂解技术⁷²是解决这个问题的最有前途的方法之一，它的最大的优势在于能够从木材中提取有价值的化学物质：LG 和 LGO。Qirong Fu 等人⁷³提出了利用 ^{31}P -NMR 技术测定木材裂解后 LG 和 LGO 有效的新手段。图 1.10 是添加 CCA 的木材裂解后的 ^{31}P -NMR 谱图。

从谱图中可以看出，153.8ppm 处的尖锐峰为内标峰，148.1ppm 和 146.6ppm 两个尖锐峰为 LG 磷化后的羟基峰，通过积分可知这两个峰的强度为 1:2，而在 LG 中有 3 个羟基，因此可以确定 148.1ppm 为 C-2 上的羟基峰，而 146.6ppm 上的峰为 C-3 和 C-4 的峰，135.8ppm 处的小峰为 LGO 的羟基峰。图 1.11 是纯 LGO 的 ^{31}P -NMR 谱图，136ppm 处有尖峰，这也进一步证明了前面的推论。

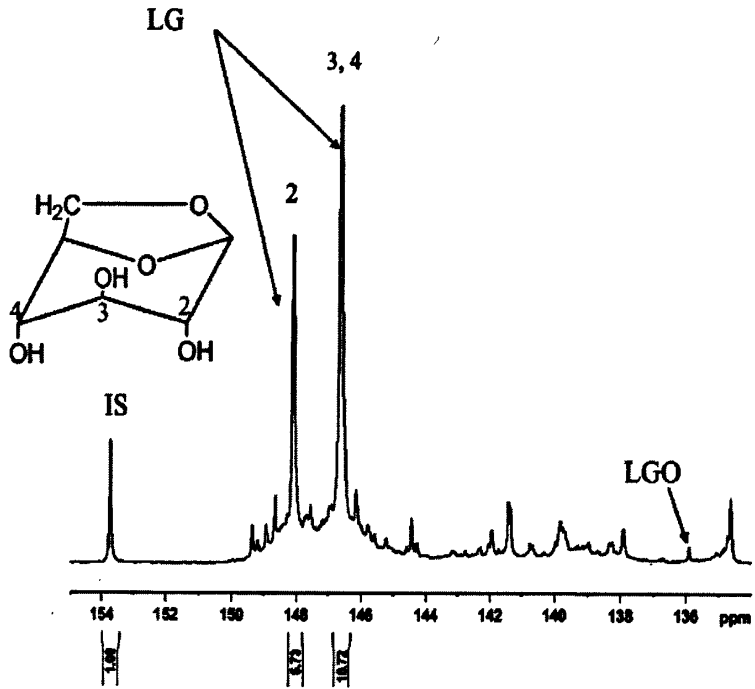


图 1.11 添加 CCA 的木材裂解后的 ^{31}P -NMR 谱图⁷³

Fig.1.11 ^{31}P -NMR spectrum of tar from the pyrolysis of CCA-treated wood

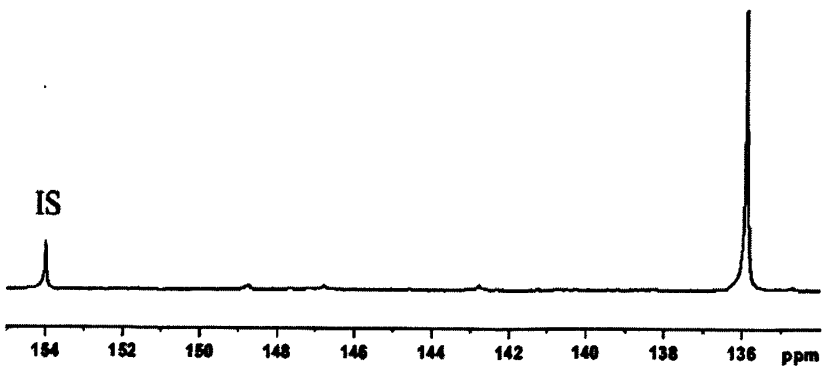


图 1.12 LGO的 ^{31}P -NMR 谱图⁷³

Fig.1.12 ^{31}P -NMR spectrum of levoglucosenone (LGO)

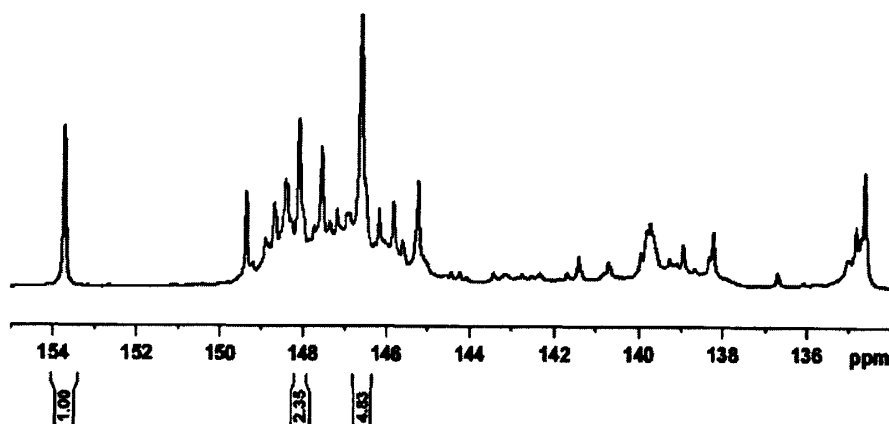


图 1.13 未添加 CCA 的木材裂解后的 ^{31}P -NMR 谱图⁷³

Fig.1.13 ^{31}P -NMR spectrum of tar from the pyrolysis of untreated wood

图 1.13 是没有添加 CCA 的木材裂解后的 ^{31}P -NMR 谱图，和添加 CCA 的木材裂解后的 ^{31}P -NMR 谱图相比，没有添加 CCA 的谱图中 148.1ppm 和 146.6ppm 两个峰强度明显减小，这意味着没添加 CCA 的木材中 LG 的含量远远高于未添加 CCA 木材中 LG 的含量。

1.5 论文的选题依据及研究内容

1.5.1 选题依据

生物油是由水和含有碳链长短不一的醇、酯、醚、醛、酮、酸、烯烃、芳烃、酚类、糖类、蛋白质及其各种衍生物组成的混合物，成分复杂且易缩合不稳定，其酸性较强、含水量高、含氧量高、黏度高以及热值低等特性大大阻碍了作为燃料的推广使用。因此，生物油在使用前必须经过提质处理，才能达到高品位优质液体燃料的要求。

生物油作为一种清洁的可再生能源，其开发利用主要在于通过提质技术以获得高品位的液体燃料。由于生物油原油的成分十分复杂，目前对于生物油的成分分析基本上仅限于气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用技术，而且都不能精确的给出其详尽的分析结果，其中由于生物油低沸点组分的成分相对比较简单，提质和分析较为容易，但生物油中难于提质和分析的成分多为高沸组分 (high-boiling

fraction, HBF), GC-MS 方法并不能将生物油高沸组分中的大分子低聚物完全析出来, 其分析结果不能准确有效反映生物油的组成和催化提质效果。因此, 研究生物油尤其是生物油高沸组分的催化提质和精确分析方法不仅能了解生物油特性分子群和提质反应条件的关系, 而且可进一步认识催化提质过程并为油品的精制提供依据。

本论文首次应用磷核磁共振($^{31}\text{P-NMR}$)技术定量分析了生物油 HBF 中醇、酚和羧酸各类羟基在催化提质前、后的含量, 成功建立了新的生物油检测方法, 研究和评价了 Pt, Pd/ $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 、Pt, Pd/C、Pt, Pd/MgO 以及不同硅铝比的 HZSM-5 分子筛等催化剂和不同反应条件对生物油催化提质效果的影响。

1.5.2 主要研究内容

本论文开展了以下研究工作:

- 1) 应用 $^{31}\text{P-NMR}$ 技术方法定量分析生物油的高沸组分 (HBF), 测定其磷核磁共振谱图, 建立新的生物油检测方法。
- 2) 分别以 Pt, Pd/ $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 、Pt, Pd/C、Pt, Pd/MgO 作为催化剂, 超临界乙醇为提质反应的介质, 比较生物油高沸组分 (HBF) 催化提质前、后的 $^{31}\text{P-NMR}$ 测量结果, 研究催化剂的酸碱性对生物油 HBF 催化提质的影响。
- 3) 分别以硅铝比 (Si/Al) 22、100、300 的 HZSM-5 分子筛作为催化剂, 超临界乙醇为介质, 对生物油 HBF 进行催化提质反应, 并以 $^{31}\text{P-NMR}$ 方法定量分析反应结果, 研究和评价不同酸强度的 HZSM-5 分子筛催化剂对生物油催化提质效果的影响。
- 4) 以 HZSM-5(Si/Al=22)为催化剂, 在超临界、亚临界、常规条件下分别对生物油 HBF 进行催化提质, 根据 $^{31}\text{P-NMR}$ 的定量分析结果, 比较生物油 HBF 中醇、酚和羧酸各类羟基在催化提质前、后的含量, 研究和评价不同反应条件对生物油催化提质效果的影响。

1.6 参考文献

- [1] A. Carroll, C. Somerville. Cellulosic Biofuels. *Annu. Rev. Plant Biol.* **2009**, 60:165-182.
- [2] J. Kolar. Renewable Energy: Biomass Power and Biofuels as Alternative Sustainable Energy Sources. *Environmental Quality Management.* **1998**, 8(2):35-42.
- [3] G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma. Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering. *Chem. Rev.* **2006**, 106(9): 4044-4098.
- [4] D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels.* **2006**, 20(3):848-889.
- [5] A. V. Bridgwater. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* **1999**, 51(1-2):3-22.
- [6] A. V. Bridgwater. Production of high grade fuels and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. *Catalysis Today.* **1996**, 29(1-4):285-295.
- [7] A. V. Bridgwater, M. L. Cottam. Opportunities for Biomass Pyrolysis Liquids Production and Upgrading. *Energy & Fuels.* **1992**, 6(2):113-120.
- [8] A. V. Bridgwater, G. V. C. Peacocke. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* **2000**, 4(1):1-73.
- [9] 刘荣厚. 新能源工程[M]. 北京: 中国农业大学出版社, **2006**:221-222.
- [10] A. V. Bridgwater, D. Meier, D. Radlein. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic Geochemistry.* **1999**, 30(12):1479-1493.
- [11] 朱锡锋, 陆强, 郑冀鲁, 郭庆祥, 朱清时. 生物质热解与生物油的特性研究. *太阳能学报.* **2006**, 27(12):1285-1289.
- [12] 朱满洲, 朱锡锋, 郭庆祥, 朱清时. 以玉米秆为原料的生物质热解油的特性分析. *中国科学技术大学学报.* **2006**, 36(4):374-377.

- [13] 朱锡锋, 郑冀鲁, 陆强, 郭庆祥, 朱清时. 生物质热解液化装置研制与试验研究. *中国工程科学*. 2006, 8(10):89-93.
- [14] 王树荣, 骆仲泐, 董良杰, 方梦祥, 岑可法. 几种农林废弃物热裂解制取生物油的研究. *农业工程学报*. 2004, 20(2):246-249.
- [15] 王树荣, 骆仲泐, 董良杰, 洪军, 谷月玲, 廖艳芬, 方梦祥, 倪明江, 岑可法. 生物质闪速热裂解制取生物油的试验研究. *太阳能学报*. 2002, 23(1):4-10.
- [16] 王树荣, 骆仲泐, 谭洪, 洪军, 董良杰, 方梦祥, 岑可法. 生物质热裂解生物油特性的分析研究. *工程热物理学报*. 2004, 25(6):1049-1052.
- [17] 王琦, 王树荣, 王乐, 谭洪, 骆仲泐, 岑可法. 生物质快速热裂解制取生物油试验研究. *工程热物理学报*. 2007, 28(1):173-176.
- [18] S. Luo, Y. Wang, J. Liao, Y. Zhou, K. Gu. Research on biomass fast pyrolysis for liquid fuel. *Biomass and Bioenergy*. 2004, 26(5):455-462.
- [19] 传敏, 颜涌捷, 任铮伟, 李庭琛, 曹建勤. 木屑及其水解残渣快热解特性研究. *华东理工大学学报(自然科学版)*. 2005, 31(1):96-98.
- [20] 许洁, 颜涌捷, 李文志, 王君, 陈明强. 生物质裂解机理和模型(II) - 生物质裂解模型. *化学与生物工程*. 2007, 24(12):1-4.
- [21] 许洁, 颜涌捷, 李文志, 王君, 陈明强. 生物质裂解机理和模型(II) - 生物质裂解模型. *化学与生物工程*. 2008, 25(1):1-4.
- [22] C. Branca, P. Giudicianni, C. D. Blasi. GC/MS Characterization of Liquids Generated from Low-Temperature Pyrolysis of Wood. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42(14): 3190-3202.
- [23] R. He, X. P. Ye, F. Harte, B. English. Effects of high-pressure homogenization on physicochemical properties and storage stability of switchgrass bio-oil. *Fuel Processing Technology*. 2009, 90(3):415-421.

- [24] M. Garcia-Perez, A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer, C. Roy. Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass and Bioenergy*. 2007,31(4):222-242.
- [25] N. Ozbay, E. Apaydn-Varol, B. B. Uzun, A. E. Putun. Characterization of bio-oil obtained from fruit pulp pyrolysis. *Energy*. 2008, 33(8):1233-1240.
- [26] J. Lede, F. Broust, F. Ndiaye, M. Ferrer. Properties of bio-oils produced by biomass fast pyrolysis in a cyclone reactor. *Fuel*. 2007, 86(12-13):1800-1810.
- [27] D. W. Elliott. Alkali and Char in Flash Pyrolysis Oils. *Biomass Bioenergy*. 1994, 7, 179-185.
- [28] M. Wornat, G. Bradley, N. Yang. Single Droplet Combustion of Biomass Pyrolysis Oils. *Energy Fuels*. 1994, 8, 1131-1142.
- [29] R. Shaddix, S. Huey. Combustion characteristics of fast pyrolysis oils derived from hybrid poplar. In *Developments in Thermochemical Biomass Conversion. Academic & Professional: London*, 1997, 6, 465-480.
- [30] S. Czernik, A.V. Bridgwater. Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels*. 2004,18(2):590-598.
- [31] M. Garcia-Perez, A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer, C. Roy. Characterization of bio-oils in chemical families. *Biomass and Bioenergy*. 2007,31(4):222-242.
- [32] 张素萍, 颜涌捷, 任铮伟, 等. 生物质快速裂解产物的分析[J]. 华东理工大学学报, 2001, 27(6): 666—668
- [33] J. B-son Bredenberg, M. Huuska, J. Rätty, M. Korpjo, *J. Catal.* 1982 77 .242-246.
- [34] C. A. Fisk, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, C. Crofcheck, S. A. Lewis. Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen. *Applied Catalysis A: General*. 2009, 358(2):150-156.

- [35] J. B-son Bredenberg, M. Huuska, P. Toropainen. *J. Catal.* **1989**,120 401-405.
- [36] D. C. Elliott, A. Oasmaa. Catalytic Hydrotreating of Black Liquor Oils. *Energy & Fuels.* **1991**,5(1):102-109.
- [37] D. C. Elliott. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils. *Energy & Fuels.* **2007**, 21(21):1792-1815.
- [38] D. W. Elliott. Alkali and Char in Flash Pyrolysis Oils. *Biomass Bioenergy* **1994**, 7, 179-185.
- [39] C. Zhao, Y. Kou, A. A. Lemonidou, X. Li, J. A. Lercher. Highly Selective Catalytic Conversion of Phenolic Bio-Oil to Alkanes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48(22):3987-3990.
- [40] C. A. Fisk, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, C. Crofcheck, S.A. Lewis. Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen. *Applied Catalysis A: General.* **2009**, 358(2):150-156.
- [41] J. D. Adjaye , N. N. Bakhshi. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. part I: conversion over various catalysts. *Fuel Process Technol.* **1995**, 45(3):161-183.
- [42] J. D. Adjaye , N. N. Bakhshi. Production of hydrocarbons by catalytic upgrading of a fast pyrolysis bio-oil. Part II: Comparative catalyst performance and reaction pathways. *Fuel Process Technol* **1995**;45(3):185-202.
- [43] R. K. Sharma, N. N. Bakhshi. Upgrading of wood-derived bio-oil over HZSM-5. *Bioresource Technology.* **1991**,35(1):57-66.
- [44] R. K. Sharma, N.N. Bakhshi. Catalytic Upgrading of Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels.* **1993**, 7(2):306-314.
- [45] R. K. Sharma, N. N. Bakhshi. Upgrading of pyrolytic lignin fraction of fast pyrolysis oil to hydrocarbon fuels over HZSM-5 in a dual reactor system. *Fuel Processing Technology.* **1993**, 35(3):201-218.

- [46] J. D. Adjaye, N. N. Bakhshi. Upgrading of a wood-derived oil over various catalysts. *Biomass and Bioenergy*. 1994,7(1-6):201-211.
- [47] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, J. Bilbao. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. I. Alcohols and Phenols. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43(11):2610-2618.
- [48] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, M. Olazar, J. Bilbao. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. II. Aldehydes, Ketones, and Acids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43(11):2619-2626.
- [49] I. Graca, F. R. Ribeiro, H. S. Cerqueira, Y.L. Lam, M.B.B. de Almeida. Catalytic cracking of mixtures of model bio-oil compounds and gasoil. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2009,90(3-4): 556-563.
- [50] D. S. Argyropoulos. Quantitative Phosphorus-31 NMR Analysis of Lignins; A New Tool for the Lignin Chemist. *J. Wood Chem. Technol.* 1994b, 14 (1), 45-63.
- [51] D. S. Argyropoulos, C.Heitner, ³¹P-NMR Spectroscopy in Wood Chemistry. *Holzforschung* 1994, 48, 112-119.
- [52] D. S. Argyropoulos, C. Heitner, F.Morin. ³¹P-NMR Spectroscopy in Wood Chemistry, Part III. Solid State NMR of Trimethyl Phosphite Derivatives of Chromophores in Mechanical Pulps. *Holzforschung* 1991, 46 (3), 211-218.
- [53] D. S. Argyropoulos, Y. Archipov, H .I .Bolker, C .Heitner, ³¹P-NMR Spectroscopy in Wood Chemistry. Part IV Lignin Models: Spin Lattice Relaxation Times and solvent Effects in ³¹P-NMR. *Holzforschung* 1993, 47 (1), 50-56.
- [54] D. S. Argyropoulos, C. Heitner, J. A. Schmidt. Observation of Quinonoid Groups during the Light-Induced Yellowing of Softwood Mechanical Pulp. *Res. Chem.Intermediates* 1995, 21 (3-5), 263-274.

- [55] D. S. Argyropoulos, Y. Sun, R. M. Berry, J. Bouchard. Reactions of Dimethyldioxirane with Lignin Model Compounds. *J. Pulp Paper Sci.* 1996, 22 (3), J84-J90.
- [56] A. Spyros. Quantitative Determination of the Distribution of Free Hydroxylic and Carboxylic Groups in Unsaturated Polyester and Alkyd Resins by ^{31}P -NMR Spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science.* 2002, 83, 1635-1642.
- [57] L. Ambrosone, G. Angelico, G. Cinelli, V. D. Lorenzo, A. Ceglie. The role of water in the oxidation process of extra virgin olive oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2002, 79, 577-581.
- [58] E. Hatzakis P. Dais. Determination of Water Content in Olive Oil by ^{31}P -NMR Spectroscopy. *J. Agric. Food Chem.* 2008, 56, 1866-1872.
- [59] A. Spyros, A. Philippidis, P. Dais. Kinetics of diglyceride formation and isomerization in virgin olive oils by employing ^{31}P -NMR spectroscopy. Formulation of a quantitative measure to assess olive oil storage history. *J. Agric. Food Chem.* 2004, 52, 157-164.
- [60] Z. Jiang, D. S. Argyropoulos. The stereoselective degradation of arylglycerol-beta-aryl ethers during kraft pulping. *J. Pulp Paper Sci.* 1994, 20 (7), 183-187.
- [61] Z. Jiang, D. S. Argyropoulos, A. Granata. Correlation analysis of ^{31}P -NMR chemical shifts with substituent effects of phenols. *Magn. Reson. Chem.* 1995, 33, 375-381.
- [62] D. S. Argyropoulos, H. I. Bolker, C. Heitner, Y. Archipov. ^{31}P -NMR spectroscopy in wood chemistry. Part V. Qualitative analysis of lignin functional groups. *J. Wood Chem. Technol.* 1993a, 13, 187-192.

- [63] D. S. Argyropoulos, Y. Archipov, H. I. Bolker, C. Heitner, ^{31}P -NMR spectroscopy in wood chemistry, Part IV. Lignin models: spin lattice relaxation times and solvent effects in ^{31}P -NMR. *Holzforschung* 1993, 13, 47, 50-56.
- [64] O. Faix, D. S. Argyropoulos, D. Robert, V. Neirinck. Determination of hydroxyl groups in lignins. Evaluation of ^1H -, ^{31}P -NMR, FTIR and wet chemical methods. *Holzforschung* 1994, 48 (5), 387-392.
- [65] Y. Archipov, D. S. Argyropoulos, H. Bolker, C. Heitner. ^{31}P -NMR spectroscopy in wood chemistry. *Carbohydrate Research*. 1991, 220, 49-61.
- [66] E. Adler, G. Brunow, K. Lundquist. Investigation of the acid-catalyzed alkylation of lignin by means of NMR spectroscopic methods. *Holzforschung*. 1987, 41, 199-203.
- [67] O. Faix. Determination of Hydroxyl Groups in Lignins Evaluation of ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - NMR, FTIR and wet Chemical Methods. *Holzforschung*. 1994, 48, 387-394.
- [68] S. B. Wu, D. S. Argyropoulos. An improved method for isolating lignin in high yield and purity. *Journal of Pulp and Paper Science*, 2003, 29(7):235-240.
- [69] S. B. Wu, H. Y. Zhan. Characteristics of demethylated wheat straw Soda lignin and its utilization in lignin-based phenolic formaldehyde resins. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2001, 35(3/4):253-262.
- [70] S. B. Wu, L. W. zhi. Purification of AS-CMP Effluent by Combined Photosynthetic Bacteria and Coagulation Treatment. *Journal of Environmental Sciences*, 2000, 12(1):81-85.
- [71] A.S. Jaaskelainen, Y. Sun, D. S. Argyropoulos, T. Tamminen, B. Hortling. The effect of isolation method on the chemical structure of residual lignin. *Wood Sci Technol* 37 (2003) 91-102.

- [72] L. Helsen, V. D. Bulck, S. Mullens, J. Mullens. Low-Temperature Pyrolysis of CCA-Treated Wood: Thermogravimetric Analysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1999**, 52, 65-69.
- [73] Q. Fu, D. S. Argyropoulos, D. C. Tilotta, L. A. Lucia. Products and Functional Group Distributions in Pyrolysis Oil of Chromated Copper Arsenate (CCA)-Treated Wood, as Elucidated by Gas Chromatography and a Novel ^{31}P -NMR-Based Method. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46 (16), 5258-5264.

第二章 实验部分

本章对实验过程中所需要的化学试剂、仪器、催化剂制备、生物油提质反应方法以及分析方法等方面进行介绍。

2.1 化学试剂

实验中所用化学试剂见表2.1。

表2.1 实验试剂

Table 2.1 Experimental Reagents

名称	化学式	规格	产地
硅酸铝	$\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$	CP	国药集团化学试剂有限公司
HZSM-5 分子筛	Si/Al=22、 100、300	CP	上海复旭分子筛有限公司
氢氧化钾	KOH	AR	浙江杭州萧山化学试剂厂
2-氯-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧磷杂环戊烷	$\text{C}_2\text{H}_4\text{ClO}_2\text{P}$	95%	Sigma-Aldrich 公司
活性炭	C	-	国药集团化学试剂有限公司
氧化镁	MgO	-	国药集团化学试剂有限公司
乙酰丙酮铬	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Cr}$	CP	国药集团化学试剂有限公司
氘代氯仿	CDCl_3	99%	Sigma-Aldrich 公司
吡啶	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	AR	浙江钱江生物化学公司
氯铂酸	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	杭州凯明催化剂有限公司
氯钯酸	$\text{H}_2\text{PdCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR	杭州凯明催化剂有限公司
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	AR	杭州长征化学试剂有限公司
甾醇	$\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$	99%	Sigma-Aldrich 公司
氢气	H_2	99.9%	杭州今工特种气体有限公司
高纯氮气	N_2	99.999%	杭州今工特种气体有限公司

2.2 实验仪器

实验中所使用的仪器见表 2.2。

表 2.2 实验仪器

Table 2.2 Instruments used in experiments

仪器名称	型号	生产厂家
高压反应釜	FYXD01	大连通产高压釜制造有限公司
气相色谱仪	GC 9190	杭州世创科技有限公司
高效液相色谱仪	Agilent 1100	安捷伦科技有限公司
电子天平	AG 135	瑞士梅特勒托利多仪器有限公司
恒温加热磁力搅拌器	DF-101S	杭州热创仪器设备有限公司
超声波发生器	GSF-1A	上海超声波仪器厂
循环水多用真空泵	SHB-111	太康教材仪器厂
空气发生器	GAX-2000	北京汇佳精仪公司
平流泵	YSB-2	中科院上海原子核所科学仪器厂
真空干燥箱	DZF-6020	上海精宏实验设备有限公司

2.3 催化剂的制备

2.3.1 等体积浸渍法制备负载型贵金属催化剂

贵金属催化剂采用等体积浸渍法制备，所制备的催化剂分别为：2 wt% Pt/Al₂(SiO₃)₃，2 wt% Pt/MgO，2 wt% Pd/Al₂(SiO₃)₃，2 wt% Pd/MgO。其制备过程：先测定单位载体的饱和吸水量，再将一定量的金属前躯体溶解于适量的去离子水中，配制成浸渍液，等体积浸渍负载于载体上。静置 24 h 后将催化剂迅速炒干，在 110℃ 下干燥 12 h 后进行焙烧。

2.3.2 水热法制备负载型贵金属催化剂

实验中所用催化剂采用水热法制备，所制备的催化剂为：2 wt% Pt/C，2 wt%

Pd/C。催化剂制备过程: 2g 活性炭与 10% 的硝酸水浴加热 3h, 过滤、水洗后加入 164.5 mL 水煮 1h, 然后加入 5.26 mL 氯铂酸水溶液。50℃水浴加热, 然后加入一定量的 Na_2CO_3 使溶液成碱性, 再加入过量的胍, 再水浴加热 4h 过滤, 用温水洗涤, 最后用真空干燥。2 wt% Pd/C 的制备也是采用上述相同方法。

2.4 生物油提质反应

2.4.1 生物油的来源

实验采用的生物油是以水稻壳为原料的高温裂解油。裂解温度为 475℃, 停留时间 < 2s, 热载体为高温 N_2 。生物油是由中国科学技术大学生物质洁净能源实验室提供, 图 2.1 所示为生物油生产装置。

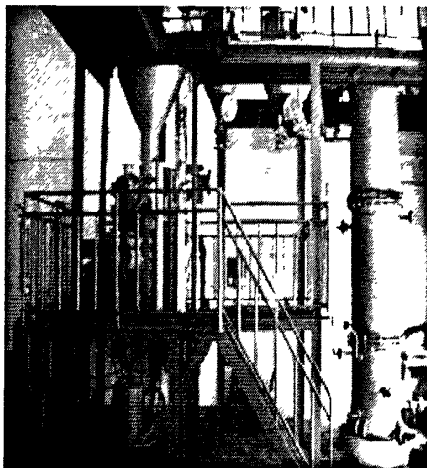


图 2.1 中国科学技术大学生物油生产装置

Fig 2.1 Equipment for bio-oil production in University of Science and Technology of China

2.4.2 生物油提质反应过程

生物油的超临界催化提质反应以及加氢反应均在在高压釜中进行, 高压釜体积为 0.1 L, 最高工作压力为 22 MPa。将乙醇和生物油按一定比例(体积比为 10:1)配制成溶液, 置于高压釜中, 添加适量的催化剂后密封釜体。用氮气置换尽釜体中的空气(进行加氢反应时, 先用氮气置换尽釜体中的空气, 后再用氢气

置换釜体中的氮气,再充氢气压力至所需压力)后升温至所需温度进行反应,搅拌速度为 800 转/分。

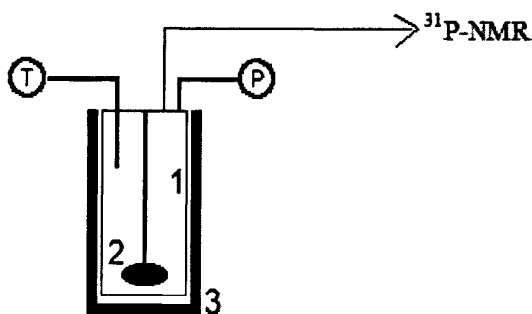


图2.2 反应装置示意图

Fig.2.2 Schematic diagram of experiment

1.高压釜; 2.搅拌器; 3.炉子; T, 温度检测器; P, 压力表

2.5 生物油的蒸馏

2.5.1 生物油原油的常压蒸馏

对生物油原油(不含溶剂)进行常压蒸馏实验,其目的是为了考察生物油的初馏点以及馏程等。常压蒸馏在蒸馏烧瓶中进行,采用油浴加热。常压蒸馏时在蒸馏烧瓶中通氮气保护。

2.5.2 生物油原油的减压蒸馏

对生物油原油进行减压蒸馏,其目的是为了分级分离生物油原油中的低沸点和高沸组分(high-boiling fraction, HBF)。其方法为:称取一定量的生物油原油置于蒸馏烧瓶中,以油浴加热,在150℃下进行减压蒸馏,真空度约为-0.095 MPa。蒸馏出来的接近无色的馏分标记为轻质生物油,蒸馏烧瓶里剩余的黑褐色粘油状物质标记为重质生物油。实验中的抽真空装置采用上海豫康科教仪器有限公司生产的SHB III A型循环水式多用真空泵。

2.5.3 生物油提质产物的减压蒸馏

对生物油提质产物(包含溶剂)进行减压蒸馏实验,其目的是为了分级分离生物油提质产物中的低沸点和高沸组分。因为提质产物中含有大量的溶剂,所以蒸馏方法与2.3.1所述的略有不同。首先在110℃下进行常压蒸馏,待没有馏分馏出后进行减压蒸馏,同时升温至150℃,直至无馏分馏出。

2.6 生物油提质前、后的³¹P-NMR分析方法

2.6.1 溶液的配制

吡啶使用前在氢氧化钾中90℃温度下回流4小时,蒸馏后放入含有4A分子筛的棕色瓶中,充氮保存备用。吡啶和氘代氯仿的混合溶液按体积比1.6:1.0配制,然后用上述溶液配成5.0 mg/mL的乙酰丙酮铬溶液(弛豫试剂)和42.0 mg/mL的甾醇溶液(内标)。精确称取30 mg的高沸组分(HBF)样品放入干燥的1.0 mL容量瓶中,用吡啶和氘代氯仿的混合溶液0.5 mL溶解,然后依次加入磷化试剂50 μL,乙酰丙酮铬和甾醇溶液各100 μL,最后用吡啶和氘代氯仿的混合溶液定容至1.0 mL,密封后摇匀备用¹。

2.6.2 生物油的磷化过程

具体方法是通过2-氯-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧磷杂环戊烷试剂对各种羟基进行磷衍生化,图2.3表示羟基的磷化反应方程式。然后根据磷衍生化物的化学位移确定各类羟基^{2,3}。

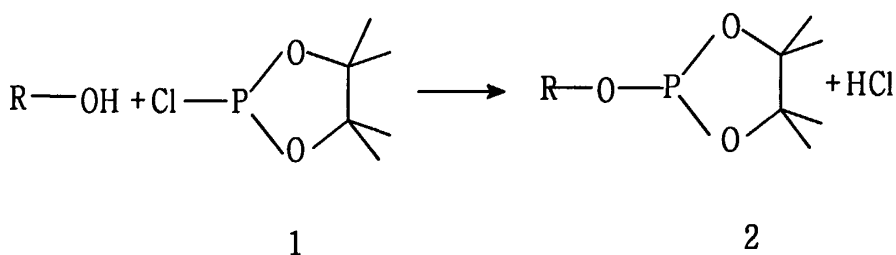


图 2.3 羟基单元的磷衍生化¹

Fig.2.3 Derivatization of hydroxyl moiety

2.6.3 生物油的磷核磁共振(³¹P-NMR)分析

利用 ³¹P-NMR 技术分析生物油提质前、后高沸组份的含量变化，从而分析重质组分提质的效果。采用 Bruker AMX 500 核磁共振仪，探针温度为 30℃。为便于定量测定，采用反门控去耦技术来消除 NOE 效应，核磁共振分析参数设定如下：90°，脉冲宽度 12.5 μs，扫描宽度 55 kHz，弛豫延迟 25 s，存储容量 32 K。

2.7 参考文献

- [1] A. Granata, D. S. Argyropoulos. 2-Chloro-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaphospholane, a Reagent for the Accurate Determination of the Uncondensed and Condensed Phenolic Moieties in Lignins. *J. Agric. Food Chem.*, 1995, 43 (6), 1538-1544.
- [2] D. S. Argyropoulos, Y. Archipov, H. I. Bolker, C. Heitner. ³¹P-NMR spectroscopy in wood chemistry, Part IV. Lignin models: spin lattice relaxation times and solvent effects in ³¹P-NMR. *Holzforschung*. 1993, 13, 47, 50.
- [3] Z. Jiang, D. S. Argyropoulos, A. Granata. Correlation analysis of ³¹P-NMR chemical shifts with substituent effects of phenols. *Magn. Reson. Chem.* 1995, 33, 375.

第三章 负载型贵金属催化剂对生物油

高沸组分(HBF)催化提质的影响

3.1 前言

迄今为止,提高生物油品质的各种提质方法已有一些文献报道^{1,2,3,4},其中本课题组已首次成功证明了超临界条件可以有效的减少生物油中的高沸组分^{5,6},对于生物油品质的提升具有较好的提质效果。论文在前期研究工作的基础上,分别考察了负载型贵金属催化剂:2 wt% Pt/Al₂(SiO₃)₃, 2 wt% Pt/C, 2 wt% Pt/MgO, 2 wt% Pd/Al₂(SiO₃)₃, 2 wt% Pd/C, 2 wt% Pd/MgO,研究和评价上述各种催化剂对生物油高沸组分催化提质的影响,建立了³¹P-NMR的定量分析方法,对生物油高沸组分中醇、酚和羧酸各类羟基在提质前、后含量的变化分别进行了详尽的分析。

3.2 生物油原油 HBF 的³¹P-NMR 分析

图 3.1 表示以甾醇为内标的生物油原油的³¹P-NMR 谱图,从图中可以看出:生物油 HBF 中的醇、酚和羧酸类羟基主要以脂肪族醇、羧酸和酚类化合物为主,而酚类化合物中缩合酚类物质(δ 144.5~140.2)几乎可以忽略,主要以非缩合酚类(δ 140.0~137.4)物质为主。非缩合酚羟基单元主要分为愈创木基酚羟(δ 140.0~138.8)和 *p*-羟苯基酚羟基(δ 138.2~137.4),分别占了总羟基含量的 15.19 和 11.65%,这些酚羟基主要来自于单苯环酚类化合物,比如愈创木酚、苯酚、丁香酚、香草醛等。与非缩合酚羟基相比较,缩合酚羟基在生物油中几乎可以忽略,表明生物油中酚类化合物主要以非缩合酚物质为主。此外,从谱图中还可以看出,在生物油中脂肪族羟基(δ 149.2~146.0)和羧基(δ 135.5~134.5)占主要部分,分别占了总羟基含量的 61.77 和 11.65%。生物油高沸组分催化提质的目标是减少含氧量,提高其燃烧值,而生物油高沸组分中氧元素主要存在于醇、酚和羧酸类等化合物中,因此,减少这些化合物中的羟基的含量便成为生物油 HBF 提质的重点。

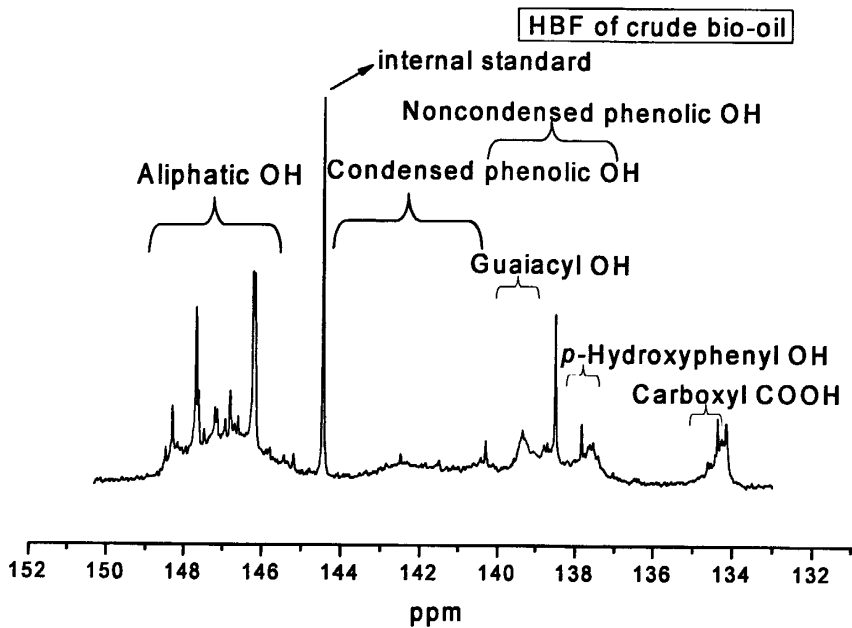


图 3.1 生物油原油高沸组分的 ^{31}P -NMR 谱图

Fig.3.1 ^{31}P -NMR spectrum of HBF of crude bio-oil

3.3 Pt 负载的催化剂上 HBF 的催化提质

本节研究了以超临界乙醇反应介质,以 $\text{Pt}/\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$, Pt/C , Pt/MgO 为催化剂的生物油高沸组分的提质反应。通过催化剂载体不同酸碱性条件对生物油提质反应结果的对比,结果表明:Pt 负载的酸性催化剂的催化提质效果与其碱性催化剂相当,且都优于中性催化剂。

3.3.1 $\text{Pt}/\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 为催化剂的生物油高沸组分提质反应

在超临界乙醇中,以 $\text{Pt}/\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 为催化剂进行提质反应,乙醇和高沸组分比(体积比)为 10:1。反应的温度为 260°C ,反应时间为 3h。

图 3.2 给出了生物油提质后的 ^{31}P -NMR 谱图。化学位移 δ 范围在 131-152 ppm,谱图中最高的峰为甾醇内标峰,各类羟基的化学位移范围在 3.2 中已有详述,此处不再重复。图 3.3 是对图 3.1 和图 3.2 积后的对比图,从图中可以看出,提质后各

类羟基含量都有不同程度的减少，特别是脂肪族羟基和羧羟基减少更加明显，分别减少了73.49和100%，减少的主要原因：



这表明酸性催化剂有利于生物油 HBF 中大量脂肪族醇和羧酸类化合物的酯化反应，而愈创木基酚羟基和 *p*-羟苯基酚羟基的含量变化不大，与原油相比，提质后总的羟基含量减少了 58.48%。总体来说，酸性催化剂在超临界条件下对生物油高沸组分有很好的催化提质效果，这与其在超临界条件下酸性催化剂帮助其裂解有关。

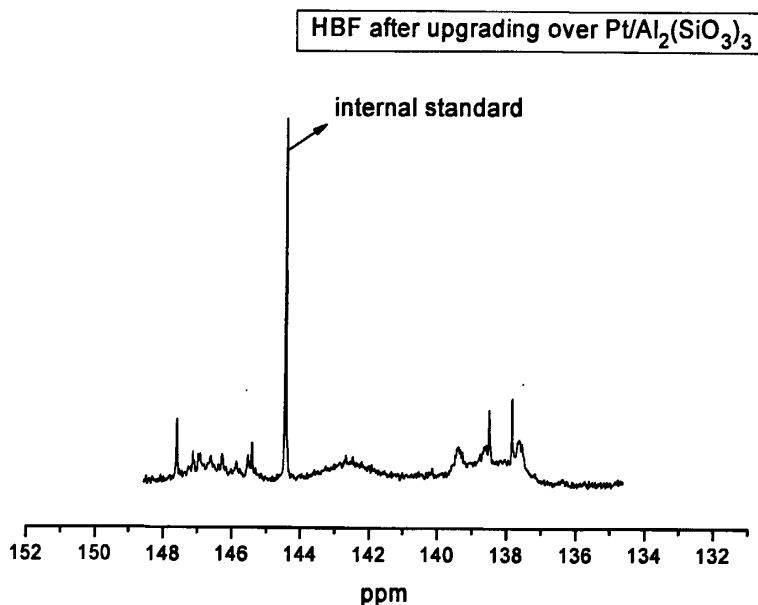


图 3.2 Pt/Al₂(SiO₃)₃ 为催化剂提质后生物油高沸组分的 ³¹P-NMR 谱图
 Fig.3.2 ³¹P-NMR spectrum of HBF of bio-oil after upgrading over Pt/Al₂(SiO₃)₃

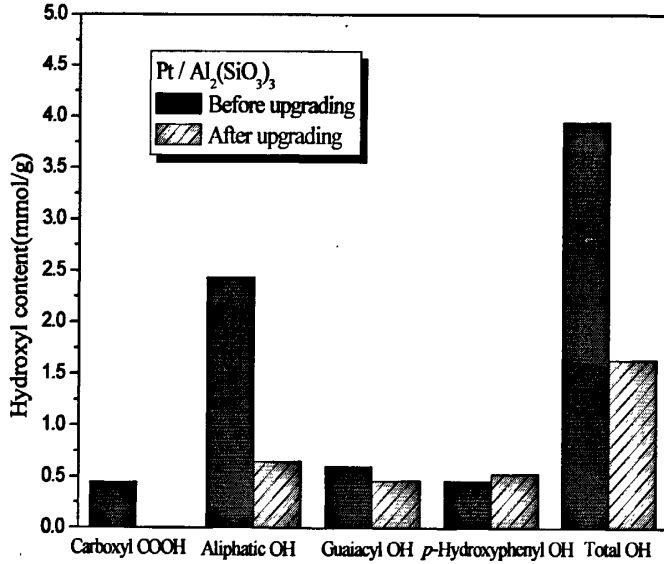


图 3.3 Pt/Al₂(SiO₃)₃ 上生物油催化提质前、后 HBF 中各类羟基的含量比较
 Fig.3.3 Comparison of the content of hydroxyl moieties before and after upgrading over Pt/Al₂(SiO₃)₃ catalyst

3.3.2 Pt/C 为催化剂的生物油高沸组分提质反应

在超临界乙醇中，以Pt/C为催化剂进行提质反应，乙醇和高沸组份比（体积比）为10:1。反应的温度为260℃，反应时间为3h。

图3.3是在Pt/C催化提质后生物油高沸组份的³¹P-NMR谱图，积分后从表3.1可以看出，相比生物物质原油，提质后的高沸组份中脂肪族羟基减少并不明显，只减少了34.42%，可能在Pt/C催化下酯化反应速率不如酸性和碱性催化剂。愈创木基酚羟基和p-羟苯基酚羟基的含量变化不大。而羧基提质后基本不存在，提质后总的羟基含量减少了38.73%，总体来讲，Pt/C催化提质效果不如Pt/Al₂(SiO₃)₃。

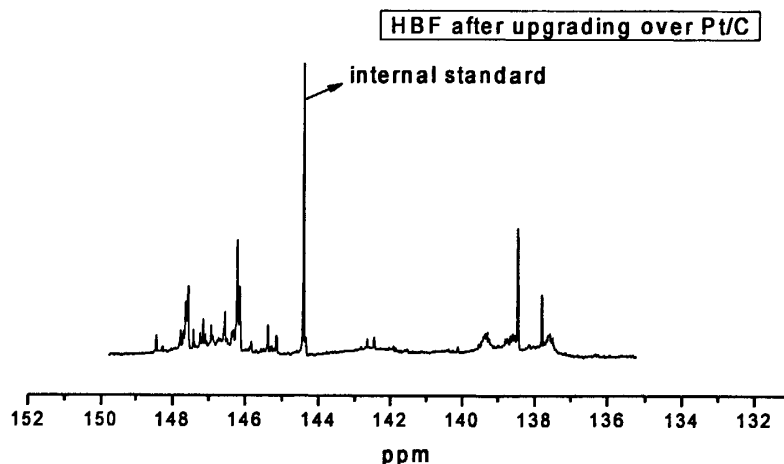


图 3.4 Pt/C 为催化剂提质后生物油高沸组分的 ^{31}P -NMR 谱图

Fig.3.4 ^{31}P -NMR spectrum of HBF of bio-oil after upgrading over Pt/C

3.3.3 Pt/MgO 为催化剂的生物油高沸组分提质反应

在超临界乙醇中，以Pt/MgO为催化剂进行提质反应，乙醇和高沸组份比（体积比）为10:1。反应的温度为260℃，反应时间为3h。

图3.4为在Pt/MgO催化提质后生物油高沸组份的 ^{31}P -NMR谱图，积分后从表3.1可以看出，在Pt/MgO催化提质后，高沸组份中的脂肪族羟基减少了73.77%，减少量与Pt/Al₂(SiO₃)₃催化提质后相当。非缩合酚羟基也有一定的减少，但羧基的还有一定量残余，这是由于在碱性催化剂Pt/MgO的催化提质过程中，碱的亲核催化作用而导致部分生成的酯水解，即皂化反应：



因而催化提质后脂肪族醇和羧酸类化合物尚有一定的残余，因此Pt/MgO对羧基的催化提质效果不如Pt/C和Pt/Al₂(SiO₃)₃。总羟基的含量减少61.27%，总体来说Pt/MgO催化效果与Pt/Al₂(SiO₃)₃。

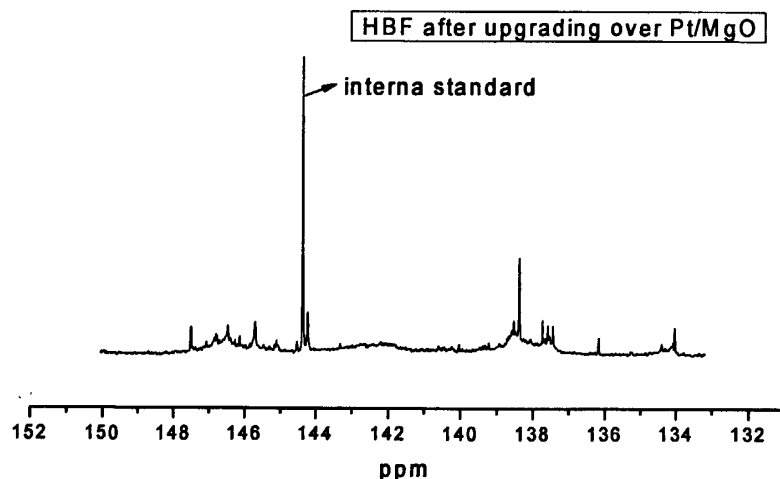


图 3.5 Pt/MgO 为催化剂提质后生物油高沸组分的 ^{31}P -NMR 谱图

Fig.3.5 ^{31}P -NMR spectrum of HBF of bio-oil after upgrading over Pt/MgO

从以上结果可以看出, 催化剂的酸碱性对脂肪族羟基和羧基化合物的催化转化影响较大, 而对酚羟基化合物的影响较小, Pt 负载的酸性催化剂的催化提质效果与其碱性催化剂相当, 且都优于中性催化剂。

表 3.1 Pt 负载的催化剂上催化提质前、后的 HBF 中各类羟基的含量(mmol/g)

Table 3.1 The content of hydroxyl and carboxyl moieties (mmol/g) in HBF before and after upgrading over Pt supported catalysts

Catalysts	Carboxyl	Aliphatic	Guaiacyl	<i>p</i> -Hydroxyphenyl	Total OH
	COOH	OH	OH	OH	
Pt/Al ₂ (SiO ₃) ₃	0	0.65	0.46	0.53	1.64
Pt/C	0	1.60	0.41	0.41	2.42
Pt/MgO	0.13	0.64	0.28	0.48	1.53
Crude bio-oil (not upgraded)	0.45	2.44	0.60	0.46	3.95

3.4 Pd 负载的催化剂上 HBF 的催化提质

本节研究了以超临界乙醇反应介质, 以 Pd/Al₂(SiO₃)₃, Pd/C, Pd/MgO 为催化剂的生物油高沸组分的提质反应。通过催化剂载体不同酸碱性条件对生物油提质反应结果的对比, 结果表明: Pd 负载的碱性催化剂的催化提质效果要优于其酸性和中性催化剂。

3.4.1 Pd/Al₂(SiO₃)₃ 为催化剂的生物油高沸组分提质反应

在超临界乙醇中, 以 Pd/Al₂(SiO₃)₃ 为催化剂进行提质反应, 乙醇和高沸组分比 (体积比) 为 10:1。反应的温度为 260℃, 反应时间为 3h。

图 3.5 为 Pd/Al₂(SiO₃)₃ 催化剂上生物油高沸组分催化提质后的 ³¹P-NMR 谱图, 表 3.2 是图谱的积分结果。与原油相比, 脂肪族羟基、羧羟基分别减少了 49.18 和 24.44%, 而 *p*-羟苯基酚羟基的含量略有增加, 这原因可能是因为固体酸催化剂一方面可以使非缩合酚羟基催化转化, 另一方面又同时促进生物油中芳香低聚物催化裂解成酚类化合物, Pd/Al₂(SiO₃)₃ 催化下酚类化合物的生成速率大于其转化速率。提质后总羟基含量减少了 32.41%, 这证明 Pd/Al₂(SiO₃)₃ 对生物油高沸组分的催化提质效果并不如 Pt/Al₂(SiO₃)₃。

3.4.2 Pd/C 为催化剂的生物油高沸组分提质反应

在超临界乙醇中, 以 Pd/C 为催化剂进行提质反应, 乙醇和高沸组分比 (体积比) 为 10:1。反应的温度为 260℃, 反应时间为 3h。

图 3.6 为在 Pd/C 催化剂上生物油高沸组分催化提质后的 ³¹P-NMR 谱图, 表 3.2 是图谱的积分结果。与原油的谱图 3.1 相比较, 在提质后羧羟基反应完全, 而脂肪族羟基、愈创木基酚羟基以及 *p*-羟苯基酚羟基的含量都增加了, 这证明 Pd/C 催化剂对生物油高沸组分基本没有催化效果。

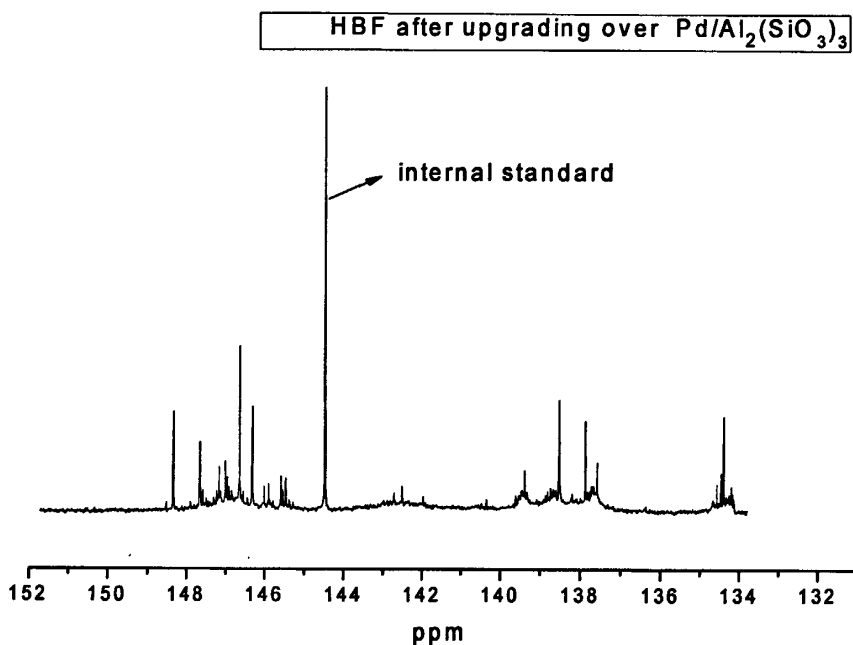


图 3.6 $\text{Pd}/\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 为催化剂提质后生物油高沸组分 ^{31}P -NMR 谱图
Fig.3.6 ^{31}P -NMR spectrum of HBF of bio-oil after upgrading over $\text{Pd}/\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$

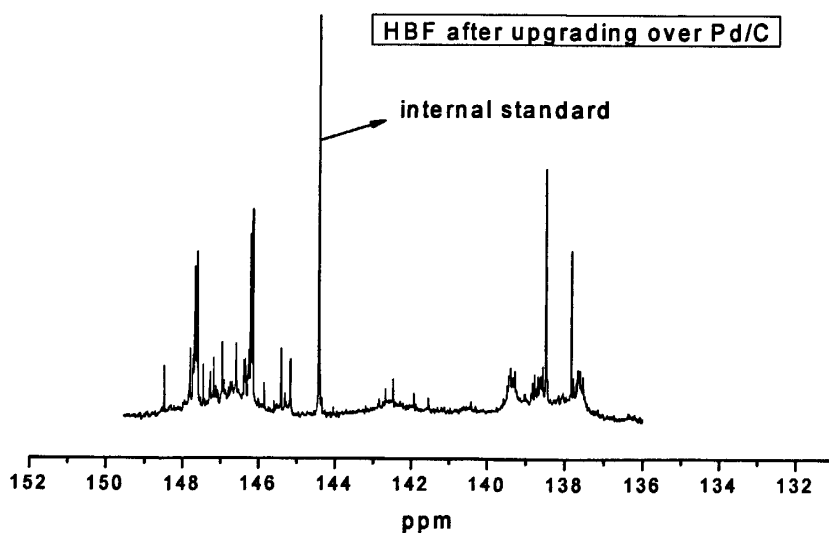


图 3.7 Pd/C 为催化剂提质后生物油高沸组分 ^{31}P -NMR 谱图
Fig.3.7 ^{31}P -NMR spectrum of HBF of bio-oil after upgrading over Pd/C

3.4.3 Pd/MgO 为催化剂的生物油高沸组分提质反应

在超临界乙醇中,以 Pd/MgO 为催化剂进行提质反应,乙醇和高沸组分比(体积比)为 10:1。反应的温度为 260℃,反应时间为 3h。

图 3.7 为 Pd/MgO 催化剂上生物油高沸组分催化提质后的 ^{31}P -NMR 谱图,表 3.2 是图谱的积分结果,图 3.9 是对图 3.1 和图 3.8 积后的对比图。从图中可以看出,与原油相比较,脂肪族羟基和愈创木基酚羟基减少比较明显,而 *p*-羟苯基酚羟基减少不明显。羧羟基的还有一定量残余,这是由于在碱性催化剂 Pd/MgO 的催化提质过程中,碱的亲核催化作用而导致部分生成的酯水解,总羟基含量减少 58.98%,相比 Pd/Al₂(SiO₃)₃ 和 Pd/C 催化提质效果, Pd/MgO 催化提质效果最好。这证明 Pd 负载的碱性催化剂的催化提质效果要优于其酸性和中性催化剂。

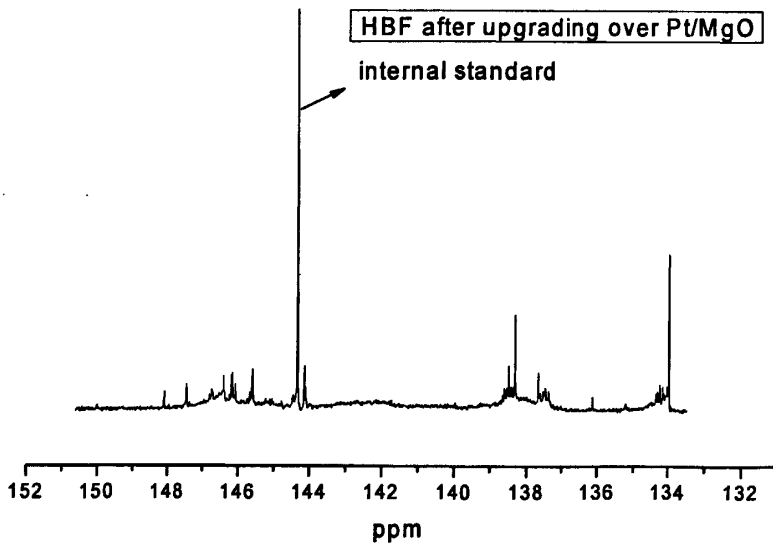


图 3.8 Pd/MgO 为催化剂提质后生物油高沸组分 ^{31}P -NMR 谱图

Fig.3.8 ^{31}P -NMR spectrum of HBF of bio-oil after upgrading over Pd/MgO

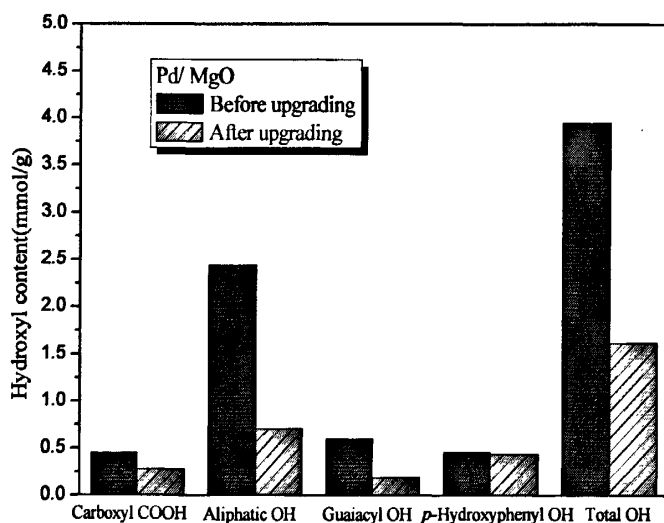


图 3.9 Pd/MgO 上生物油催化提质前、后 HBF 中各类羟基的含量比较

Fig.3.9 Comparison of the content of hydroxyl moieties before and after upgrading over Pd/MgO catalyst

表 3.2 Pd 负载的催化剂上催化提质前、后的 HBF 中各类羟基的含量(mmol/g)

Table 3.2 The content of hydroxyl and carboxyl moieties (mmol/g) in HBF before and after upgrading over Pd supported catalysts

Catalysts	Carboxyl	Aliphatic	Guaiacyl	p-Hydroxyphenyl	Total OH
	COOH	OH	OH	OH	
Pd/Al ₂ (SiO ₃) ₃	0.34	1.24	0.54	0.55	2.67
Pd/C	0	2.57	0.75	0.75	4.07
Pd/MgO	0.28	0.71	0.19	0.44	1.62
Crude bio-oil (not upgraded)	0.45	2.44	0.60	0.46	3.95

以上结果可以看出, Pd 负载的碱性催化剂的催化提质效果要优于其酸性和中性催化剂, 且 Pd 负载中性催化剂对生物油 HBF 无催化效果。总体说来, 贵金属 Pt 负载的催化剂的催化提质效果比 Pd 负载的催化剂要好。

3.5 小结

(1) 首次成功应用磷核磁共振($^{31}\text{P-NMR}$)技术定量分析了生物油 HBF 中醇、酚和羧酸各类羟基在催化提质前、后的含量,并提出了适合于生物油分析的 $^{31}\text{P-NMR}$ 检测方法,对生物油质量标准的建立具有重要的参考价值。

(2) $^{31}\text{P-NMR}$ 测量表明,生物油 HBF 中的醇、酚和羧酸类羟基主要以脂肪族醇、羧酸和酚类化合物为主,而酚类化合物中缩合酚类物质几乎可以忽略,主要以非缩合酚类物质为主,非缩合酚羟基单元主要为愈创木基酚羟基和 *p*-羟苯基酚羟基,这些羟基主要来自于单苯环酚类化合物,比如愈创木酚,苯酚,丁香酚,香草醛等。

(3) 研究考察了超临界乙醇中以 $\text{Pt}/\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 、 Pt/C 、 Pt/MgO 、 $\text{Pd}/\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$ 、 Pd/C 、 Pd/MgO 等催化剂对生物油高沸组分催化提质效果的影响。实验结果表明,催化剂的酸碱性是影响生物油 HBF 催化提质的重要因素,催化剂的酸性和碱性都有利于生物油 HBF 中大量脂肪族醇和羧酸类化合物的酯化反应。总体说来,贵金属 Pt 负载的催化剂的催化提质效果比 Pd 负载的催化剂要好。Pt 负载催化剂的催化提质效果:碱性催化剂 \approx 酸性催化剂 $>$ 中性催化剂, Pd 负载催化剂的催化提质效果:碱性催化剂 $>$ 酸性催化剂 $>$ 中性催化剂。

(4) 在碱性催化剂 Pt, Pd/MgO 的催化提质过程中,即使生物油 HBF 中的脂肪族醇和羧酸类化合物反应形成酯而显著减少,但由于碱的亲核催化作用而导致部分生成的酯水解,因而催化提质后脂肪族醇和羧酸类化合物尚有一定量的残余。

3.6 参考文献

- [1] A. Aho, N. Kumar, K. Eranen, T. Salmi, M. Hupa, D. Y. Murzin. Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor: Influence of the zeolite structure. *Fuel*. 2008, 87(12):2493-2501.
- [2] D. C. Elliott. Historical developments in hydroprocessing bio-oils. *Energy & Fuels*. 2007, 21(21):1792-1815.

- [3] Z. Wang, Y. Pan, T. Dong, X. Zhu, T. Kan, L. Yuan, Y. Torimoto, M. Sadakata, Q. Li. Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C12A7-O-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2007, 320:24-34.
- [4] G. W. Huber, J. A. Dumesic. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catalysis Today*. 2006, 111(1-2):119-132.
- [5] J. Peng, P. Chen, H. Lou, X. M. Zheng. Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub- and super-critical ethanol, *Bioresource Technology*, 2009, 100(13):3415-3418.
- [6] J. Peng, P. Chen, H. Lou, X. M. Zheng. Upgrading of bio-oil over aluminum silicate in supercritical ethanol, *Energy & Fuels*, 2008, 22(5):3489-3492.

第四章 HZSM-5 催化剂上生物油高沸组分(HBF)的催化提质

4.1 前言

近年来,国内外对生物油的提质精制进行了初步的研究,但其结果还不能令人满意^{1,2,3}。由于生物油组成和结构的复杂多样性,其提质方法不同于石油及煤液化组分,因此,开展生物油提质精制^{4,5,6}的研究就显得尤为重要。而生物油的提质精制是生物质能源能否作为石油替代燃料的关键步骤,所以需研究生物油高沸组分的轻质化和含氧化合物的催化转化等问题,使之转化为常温下稳定、能量密度高的可广泛使用的高品位液体燃料。为了进一步研究和评价催化提质反应的效果,本文考察了各种反应条件以及不同酸强度的HZSM-5分子筛催化剂对生物油高沸组分催化提质效果的影响,比较和分析了催化提质前、后的³¹P-NMR的定量结果数据,为生物油的催化提质及应用研究提供基本的理论依据。

4.2 反应条件对生物油高沸组分(HBF)催化提质的影响

4.2.1 超临界条件下的催化提质反应

考察了超临界条件下生物油高沸组分提质反应,以乙醇为介质,反应温度为260°C,反应时间为3h,催化剂为HZSM-5 (Si/Al=22),图4.1给出了生物油高沸组分提质产物的³¹P-NMR谱图。

表4.1列出了超临界提质产物中各类羟基的含量。与原油相比,脂肪族羟基为0.38 mmol/g,减少了84.4%;愈创木基酚羟基和

-羟苯基酚羟基为0.36和0.32 mmol/g,分别减少了40.0和30.4%;羧基含量为零,反应基本完全。

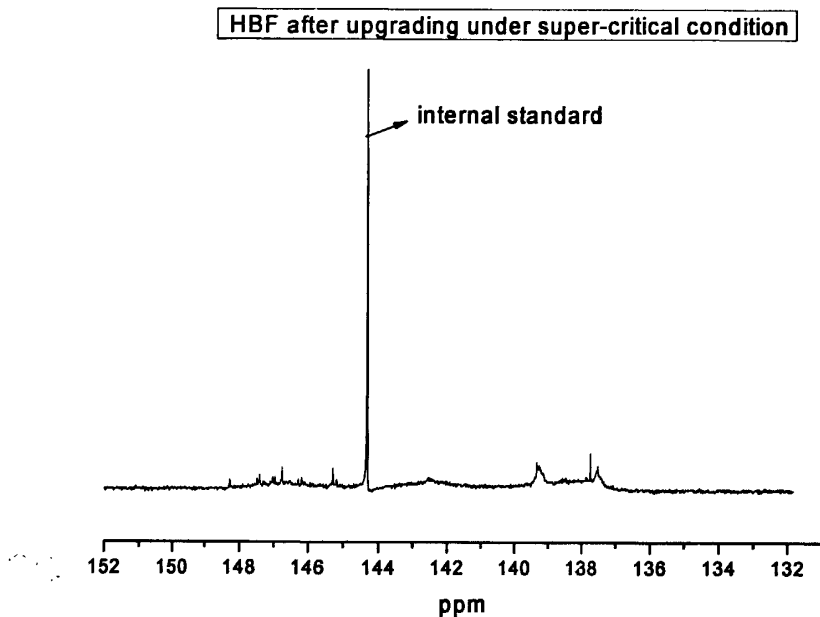


图 4.1 超临界乙醇中生物油高沸组分提质产物的 ^{31}P -NMR 谱图

Fig.4.1 ^{31}P -NMR spectrum of upgraded HBF in super-critical ethanol

4.2.2 亚临界条件下的催化提质反应

考察了亚临界条件下生物油高沸组分提质反应，以乙醇为介质，反应温度为 238°C ，反应时间为 3h，催化剂为 HZSM-5 (Si/Al=22)，图 4.3 给出了生物油高沸组分提质产物的 ^{31}P -NMR 谱图。

表 4.1 列出了亚临界提质产物中各类羟基的含量。与原油相比，脂肪族羟基为 0.58 mmol/g ，减少了 76.23%；愈创木基酚羟基为 0.34 mmol/g ，减少了 43.33%；*p*-羟苯基酚羟基为 0.46 mmol/g ，保持不变；羧基含量为零，反应基本完全。

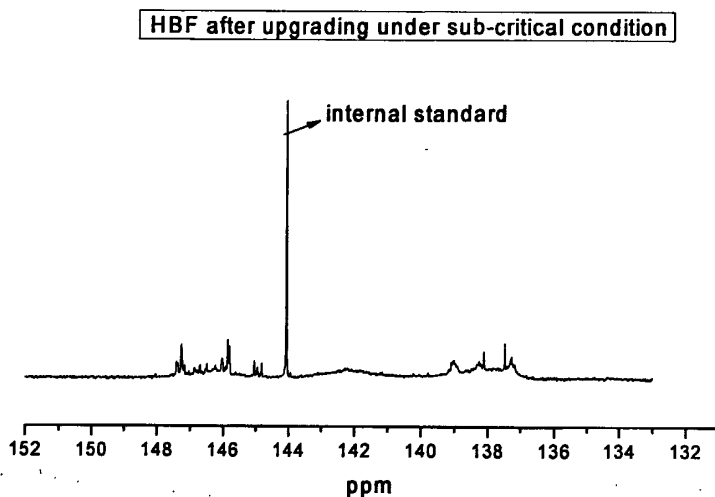


图 4.2 亚临界乙醇中生物油高沸组分提质产物的 ^{31}P -NMR 谱图
Fig.4.2 ^{31}P -NMR spectrum of upgraded HBF in sub-critical ethanol

4.2.3 常规条件下的催化提质反应

考察了常规条件下生物油高沸的提质反应，以乙醇为介质，反应温度为 100°C ，反应时间为 3h，催化剂为 HZSM-5 (Si/Al=22)，图 4.3 给出了生物油高沸组分提质产物的 ^{31}P -NMR 谱图。

表 4.1 列出了常规条件提质产物中各类羟基的含量。与原油相比，脂肪族羟基为 1.64 mmol/g ，减少了 32.78%；愈创木基酚羟基和 *p*-羟基酚羟基为 0.24 和 0.13 mmol/g ，分别减少了 60.00 和 71.74%；羧基含量为零，反应完全。

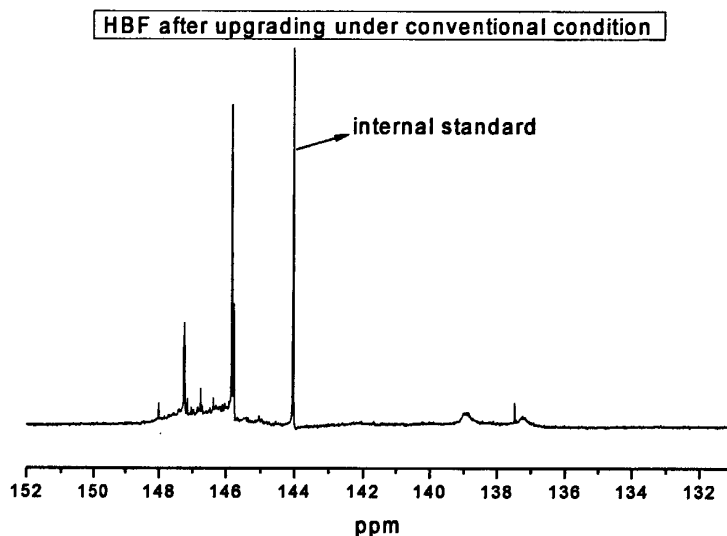


图 4.3 常规条件下生物油高沸组分提质产物的 ^{31}P -NMR 谱图

Fig.4.3 ^{31}P -NMR spectrum of upgraded HBF in conventional condition

表 4.1 不同反应条件下的催化提质前、后的 HBF 中各类羟基的含量(mmol/g)

Table 4.1 The content of hydroxyl and carboxyl moieties (mmol/g) in HBF before and after upgrading under different reaction conditions

Reaction conditions	Carboxyl	Aliphatic	Guaiacyl	<i>p</i> -Hydroxyphenyl	Total
	COOH	OH	OH	OH	OH
Super-critical conditions (260 °C)	0	0.38	0.36	0.32	1.06
Sub-critical conditions (238 °C)	0	0.58	0.34	0.46	1.38
Conventional conditions (100 °C)	0	1.64	0.24	0.13	2.01
Crude bio-oil (not upgraded)	0.45	2.44	0.60	0.46	3.95

从表 4.1 中可以看出，与原油相比，在各个反应条件下进行提质，HZSM-5 催化剂都能使生物油中的羧基完全转化，这说明羧羟基在强酸 HZSM-5

(Si/Al=22)催化下完全酯化,不受反应条件的影响。脂肪族羟基含量在超临界条件下减少了84.4%,而在亚临界和常规条件下分别减少了76.2和32.8%,这表明超临界条件更有利于脂肪族羟基的转化。非缩合羟基在常规条件下减少了65.1%,高于超临界的35.8%的和亚临界的24.5%。说明超临界不利于非缩合羟基的转化,常规条件反而更有利于非缩合羟基的转化,可能是因为超临界条件下生物油中芳香低聚物更容易催化裂解成非缩合酚类化合物。

4.3 催化剂的酸强度对催化提质效果的影响

4.3.1 HZSM-5(Si/Al=22)上生物油 HBF 的催化提质反应

考察了超临界条件下不同硅铝比的HZSM-5分子筛催化剂上生物油高沸组分的催化提质反应,以乙醇为介质,反应温度为260℃,反应时间为3h,催化剂为HZSM-5 (Si/Al=22),图4.1给出了生物油高沸组分提质产物的³¹P-NMR谱图。提质结果已经在4.2.1中叙述,这里不在重复。

4.3.2 HZSM-5(Si/Al=100)上生物油 HBF 的催化提质反应

考察了超临界条件下不同硅铝比的HZSM-5分子筛催化剂上生物油高沸组分的催化提质反应,以乙醇为介质,反应温度为260℃,反应时间为3h,催化剂为HZSM-5 (Si/Al=100),图4.4给出了生物油高沸组分提质产物的³¹P-NMR谱图。

表4.2列出了HZSM-5 (Si/Al=100)提质反应后各羟基的含量,与原油相比,脂肪族羟基为0.48 mmol/g,减少了80.33%;愈创木基酚羟基和*p*-羟基酚羟基为0.61和0.51 mmol/g,分别增加了1.67和10.87%;羧基含量为零,反应完全。

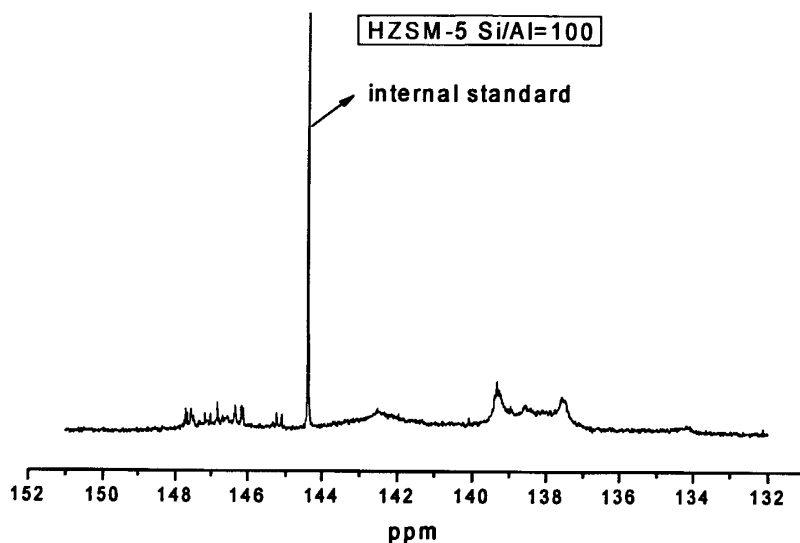


图 4.4 HZSM-5(Si/Al=100)上生物油 HBF 提质产物的 ^{31}P -NMR 谱图
Fig.4.4 ^{31}P -NMR spectrum of upgraded HBF over HZSM-5 (Si/Al=100)

4.3.3 HZSM-5(Si/Al=300)上生物油 HBF 的催化提质反应

考察了超临界条件下生物油高沸的提质反应，以乙醇为介质，反应温度为 260°C ，反应时间为 3h，催化剂为 HZSM-5 (Si/Al=300)，图 4.5 给出了生物油高沸组分提质产物的 ^{31}P -NMR 谱图。

表 4.2 列出了 HZSM-5 (Si/Al=100) 提质反应后各羟基的含量，与原油相比，脂肪族羟基为 0.57 mmol/g ，减少了 76.64%；愈创木基酚羟基和 *p*-羟苯基酚羟基为 0.25 和 0.17 mmol/g ，分别减少了 58.33 和 63.04%；羧基含量为零，反应完全。

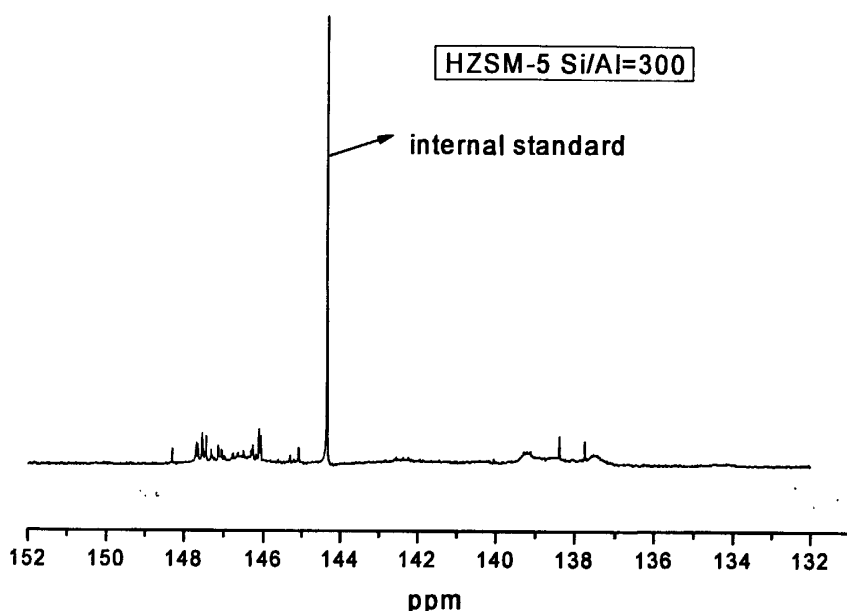


图 4.5 HZSM-5(Si/Al=300)上生物油 HBF 提质产物的 ^{31}P -NMR 谱图
 Fig.4.5 ^{31}P -NMR spectrum of upgraded HBF over HZSM-5 (Si/Al=300)

表 4.2 不同硅铝比的 HZSM-5 上催化提质前、后的 HBF 中各类羟基的含量

Table 4.2 The content of hydroxyl and carboxyl moieties (mmol/g) in HBF before and after upgrading catalyzed by HZSM-5 with different Si/Al ratios

Catalysts	Carboxyl	Aliphatic	Guaiacyl	<i>p</i> -Hydroxyphenyl	Total OH
	COOH	OH	OH	OH	
HZSM-5(Si/Al= 22)	0	0.38	0.36	0.32	1.06
HZSM-5(Si/Al= 100)	0	0.48	0.61	0.51	1.38
HZSM-5(Si/Al= 300)	0	0.57	0.25	0.17	0.99
Crude bio-oil (not upgraded)	0.45	2.44	0.60	0.46	3.95

以上分析结果表明: 三种不同硅铝比的 HZSM-5 催化剂都能使羧羟基完全转

化，这主要是羧基在固体酸催化下与超临界流体乙醇容易发生酯化反应的缘故。脂肪族羟基的含量随硅铝比的下降不断减少，这应当与催化剂的酸中心有关。为了表征不同 Si/Al 的 HZSM-5 的酸性，对不同 Si/Al 的 HZSM-5 进行了 NH₃-TPD 实验。NH₃-TPD 实验是用催化剂吸附 NH₃ 后利用程序升温检测 NH₃ 的脱附峰来表征催化剂的表面酸性。脱附峰温越高表示所代表的酸中心越强，峰面积大小则代表酸中心的数量多少。实验的结果见图 5.12 和表 5.14。从图 5.12 中可以看出，在 250 以及 450℃，有两个 NH₃ 的脱附峰，分别代表着 HZSM-5 的弱酸位和强酸位。表 5.14 则具体给出了不同 Si/Al 的 HZSM-5 的酸中心数量。从中可以看出，HZSM-5 的强弱酸中心酸量均随着其 Si/Al 的减小而增大，说明催化剂酸强度的增强有利于脂肪族羟基的催化转化。相比较而言，愈创木基酚羟基和 *p*-羟苯基酚羟基的非缩合酚羟基单元含量在硅铝比分别为 22 和 300 时有明显的减少，而在硅铝比为 100 时，非缩合酚羟基反而有少量的增加，这可能是由于在超临界条件下，固体酸催化剂一方面可以使非缩合酚羟基催化转化，另一方面又同时促进生物油中芳香低聚物催化裂解成酚类化合物，在催化剂酸强度适中的反应条件下，酚类化合物的生成速率大于其转化速率。因此，催化剂的酸强度对酚类化合物的催化转化影响较大。

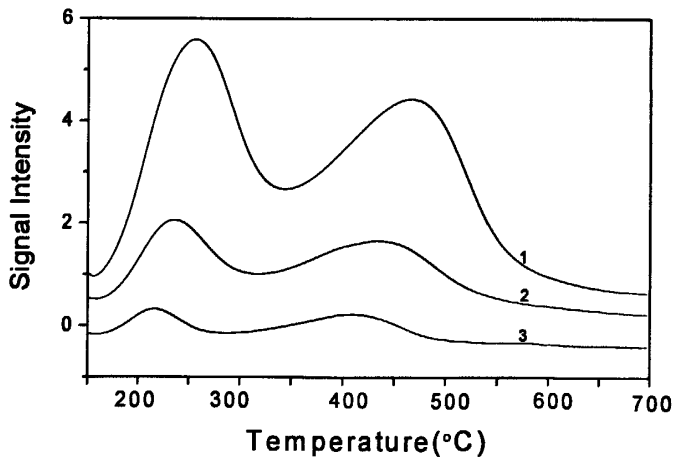


图 4.5 不同 Si/Al 的 HZSM-5 的 NH₃-TPD 谱图

Fig.4.5 NH₃-TPD patterns for HZSM-5 with different Si/Al ratios

(1) Si/Al=22; (2) Si/Al=100; (3) Si/Al=300

表 4.3 不同 Si/Al 的 HZSM-5 的酸量

Table 4.3 Acidity of HZSM-5 with different Si/Al ratios

Si/Al	Acidity ^a	
	Weak	Strong
22	12.08	15.88
100	3.68	5.85
300	1	2.20

^aHZSM-5 (Si/Al=300)弱酸中心的酸量指定为 1.00,

其他催化剂的酸峰面积与其比较得出相对酸量值。

4.4 小结

(1) 反应条件对生物油 HBF 催化提质效果的影响较大, 超临界条件有利于生物油 HBF 中脂肪族醇和羧酸类化合物的转化, 但不利于非缩合酚类物质的转化, 常规条件下的催化提质反应反而能促进非缩合酚类物质的转化。亚临界条件的影响效果处于上述两者之间。

(2) 催化剂的酸强度也是影响生物油 HBF 催化提质的重要因素, 增加催化剂的酸强度可以促进脂肪族羟基和羧基的转化, 使用不同酸强度的 HZSM-5 分子筛催化剂都能使生物油 HBF 中的羧基完全转化, 而且脂肪族羟基含量的减少与 HZSM-5 分子筛硅铝比的下降呈顺变关系。

(3) 在超临界催化提质过程中, 生物油 HBF 中的非缩合酚羟基的转化与生成速率受不同硅铝比分子筛催化剂酸强度的控制, 其非缩合酚羟基的含量取决于酚类化合物的净转化速率。

4.5 参考文献

- [1] S. Vitolo, B. Bresci, M. Seggiani, M. G. Gallo. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles. *Fuel*. **2001**, 80(1):17-26.
- [2] R. K. Sharma, N. N. Bakhshi. Upgrading of wood-derived bio-oil over HZSM-5. *Bioresource Technology*. **1991**, 35(1):57-66.
- [3] R. K. Sharma, N. N. Bakhshi. Upgrading of pyrolytic lignin fraction of fast pyrolysis oil to hydrocarbon fuels over HZSM-5 in a dual reactor system. *Fuel Processing Technology*. **1993**, 35(3):201-218.
- [4] C. A. Fisk, T. Morgan, Y. Ji, M. Crocker, C. Crofcheck, S. A. Lewis. Bio-oil upgrading over platinum catalysts using in situ generated hydrogen. *Applied Catalysis A: General*. **2009**, 358(2):150-156.
- [5] A. G. Gayubo, A. T. Aguayo, A. Atutxa, R. Aguado, M. Olazar, J. Bilbao. Transformation of Oxygenate Components of Biomass Pyrolysis Oil on a HZSM-5 Zeolite. II. Aldehydes, Ketones, and Acids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43(11):2619-2626.
- [6] R. K. Sharma, N. N. Bakhshi. Catalytic Upgrading of Pyrolysis Oil. *Energy & Fuels*. **1993**, 7(2):306-314.

第五章 全文总结

本论文应用磷核磁共振($^{31}\text{P-NMR}$)技术定量分析了生物油的高沸组分(HBF),通过测定和比较其催化提质前、后HBF中醇、酚和羧酸类羟基的含量变化,研究和评价了各种催化剂和不同反应条件对生物油高沸组分催化提质效果的影响。取得的实验结果为进一步了解生物油的特性及其提质精制提供了基本数据,所提出的适合于生物油分析的 $^{31}\text{P-NMR}$ 检测方法将对生物油标准测定方法的建立具有重要的参考价值。论文工作主要得到以下结果:

(1)首次成功应用 $^{31}\text{P-NMR}$ 技术定量分析了生物油HBF中醇、酚和羧酸各类羟基在催化提质前、后的含量,提出并建立了适合于生物油分析的 $^{31}\text{P-NMR}$ 检测方法。

(2) $^{31}\text{P-NMR}$ 测量表明,生物油HBF中的醇、酚和羧酸类羟基主要以脂肪族醇、羧酸和酚类化合物为主,而酚类化合物中缩合酚类物质几乎可以忽略,主要以非缩合酚类物质为主,非缩合酚羟基单元主要为愈创木基酚羟基和

-羟苯基酚羟基,这些羟基主要来自于单苯环酚类化合物。

(3)研究考察了超临界乙醇中以 $\text{Pt}/\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$, Pt/C , Pt/MgO , $\text{Pd}/\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$, Pd/C , Pd/MgO 等催化剂对生物油高沸组分催化提质效果的影响。实验结果表明,催化剂的酸碱性是影响生物油HBF催化提质的重要因素,催化剂的酸性和碱性都有利于生物油HBF中大量脂肪族醇和羧酸类化合物的酯化反应。

(4)反应条件对生物油HBF催化提质效果的影响较大,超临界条件有利于生物油HBF中脂肪族醇和羧酸类化合物的转化,但不利于非缩合酚类物质的转化,常规条件下的催化提质反应反而能促进非缩合酚类物质的转化。亚临界条件的影响效果处于上述两者之间。

(5)催化剂的酸强度也是影响生物油HBF催化提质的重要因素,增加催化剂的酸强度可以促进脂肪族羟基和羧羟基的转化,使用不同酸强度的HZSM-5分子筛催化剂都能使生物油HBF中的羧羟基完全转化,而且脂肪族羟基含量的减少与HZSM-5分子筛硅铝比的下降呈顺变关系。

(6)在超临界催化提质过程中,生物油HBF中的非缩合酚羟基的转化与生成速率受不同硅铝比分子筛催化剂酸强度的控制,其非缩合酚羟基的含量取决于酚类化合物的净转化速率。

在校期间的科研成果

- [1] 魏巍, 陈平, 楼辉, 郑小明, HZSM-5 催化剂上超临界乙醇中生物油催化提质及检测方法研究, 浙江大学学报(理学版), 已录用
- [2] 发明专利: 陈平, 魏巍, 李望, 楼辉, 郑小明, 一种生物油中特征分子群的测量方法 (专利号: 201110006464.X)