

烘焙酸洗预处理调控生物质元素分布及其对热解生物油的影响机制

马中青*, 蔡伟, 朱亮, 黄明

(浙江农林大学 竹子研究院 浙江杭州 311300)

摘 要: 生物质是唯一能够生产化学品和液体燃料的可再生碳源, 可通过催化热解技术制备轻质芳烃等化学品。然而, 由于生物质原料存在高氧含量(35~45%)和高灰分含量(1~15%)的天然品质缺陷, 导致催化热解存在目标产物收率低、催化剂易积炭失活等问题, 仍然长期制约着该项技术的发展。该报告提出采用烘焙和酸洗预处理技术, 调控生物质中有机和无机元素分布, 改善生物质品质, 进一步通过制备金属改性多级孔分子筛双功能催化剂, 通过择形催化热解制取轻质芳烃化学品。首先, 采用不同烘焙气氛(N_2 、 O_2 、 CO_2 和 NH_3) 选择性调控生物质中有机元素(C、H、O 和 N)分布, 脱除部分氧元素, 选择性增加碳、氢、氮等元素; 其次采用不同酸洗溶剂(水、有机酸和无机酸)梯级调控生物质中碱/碱土无机元素(K、Ca、Na 和 Mg)分布; 最后, 采用活性金属(Ga、Zn、Fe 等)对多级孔分子筛进行修饰改性, 制成金属改性多级孔分子筛双功能催化剂, 保留多级孔分子筛的微-介孔网络结构, 减小反应物和产物的扩散阻力, 兼具活性金属的快速脱氧和芳构化反应的能力, 在提升轻质芳烃产率的同时抑制焦炭前驱体的形成, 提升催化剂抗积炭性能。结果表明: 首先, 在 4 种气氛下的烘焙产物中, N_2 和 O_2 气氛烘焙具有明显的脱氧富碳效果, 脱氧率达到 40%以上; 而 CO_2 气氛烘焙产物的碳含量最高; NH_3 气氛烘焙产物的氧含量最低, 氮元素含量明显增加。其次, 在采用不同酸洗溶剂(水、有机酸和无机酸)进行脱灰预处理的过程中, H_2O 溶液对生物质中的水溶性金属离子(K 和 Na)具有较好的脱出效果; 有机酸和无机酸溶液(盐酸和乙酸等)对 K、Ca、Na 和 Mg 均有不同程度的脱除效果, 在保留较强的脱 K 和脱 Na 能力的基础上, 对碱土金属(Mg 和 Ca)也体现出较强的脱除能力, 脱除率达到 90%以上。最后, 与 HZSM-5 相比, 采用 NaOH 脱硅后的多级孔 HZSM-5 (Hie-H) 及金属改性的多级孔 HZSM-5 (Ga/Hie-H、Zn/Hie-H 和 Fe/Hie-H), 均促进了轻质芳烃的形成, 其中, Zn/Hie-H 催化热解制取轻质芳烃的产率最高。