

无定形硅铝催化生物质热裂解气 齐聚合成汽油的特性

张 浅^{1,2}, 定明月¹, 张玉兰^{1,2}, 李宇萍¹, 王晨光¹, 王铁军¹, 马隆龙¹

(1. 中国科学院可再生能源重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广东省新能源和
可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640;
2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 选取无定形硅铝(ASA)作为生物质热裂解气齐聚反应催化剂, 分析了齐聚反应前后 ASA 的织构性质、酸性和积碳行为的变化规律, 并在固定床反应器中评价了 ASA 在不同反应条件(100~320 °C, 2.0~4.0 MPa)下的齐聚反应性能. 结果表明, 在不同齐聚反应条件下 ASA 均有不同程度的酸性损失和积碳, L 酸位量损失随着温度升高呈现先降低后增加的趋势, 在 280 °C 达到最低; 压力的升高则有利于降低 L 酸位量的损失. 催化剂积碳量变化与 L 酸位量变化趋势一致. 在反应过程中, 低碳烯烃转化率和汽油段产物收率随着温度和压力的升高逐渐增大, 在 4.0 MPa, 280 °C 反应条件下达到最优, 其乙烯、丙烯和丁烯的反应转化率分别为 19.2%, 37.3%和 58.7%, 汽油段产物收率(摩尔分数)为 22.9%, C₅⁺ 的烯烃类选择性可达 73.5%.

关键词 生物质热解气; 富低碳烯烃; 烯烃齐聚; 无定形硅铝; 固定床

中图分类号 O643 **文献标志码** A

低碳烯烃(乙烯、丙烯和丁烯)是石油化工产业重要的基础原料, 可广泛用于聚乙烯、聚丙烯、丙烯酸腈、环氧乙烷和其它有机化学产品的生产^[1,2]. 目前, 可商用的低碳烯烃大多来自石脑油、轻柴油和其它石油产品的蒸汽裂化和流化床催化裂解过程(FCC)^[3,4]. 烯烃齐聚反应是指一定的烯烃单体(C₂~C₄)在催化剂作用下聚合生成一个或多个构造单元重复相连化合物的反应过程^[5,6].

随着石油资源的日益消耗, 开发非石化路径制备烯烃备受关注^[7,8]. 目前, 非石化路径制备烯烃主要包括甲醇制烯烃(MTO)、乙醇制烯烃(ETO)、二甲醚制烯烃(DMTO)、烷烃氧化脱氢和费托合成(FTS)等, 其原料主要来自煤、天然气或生物质^[9-13]. 中国拥有丰富的生物质资源, 但简单粗放的利用方式造成这些含碳资源极大的浪费和环境污染. 生物质可以通过生物质气化或者生物油重整过程先转化为合成气, 再将生物质基合成气进一步通过催化作用转化为低碳烯烃^[14], 但此过程存在低碳烯烃的选择性受 Anderson-Schulz-Flory (ASF) 分布限制、产物难分离和技术步骤复杂等问题^[10,15]. 生物质制烯烃的另一个途径是生物油的催化裂化, 与固体生物质原料相比, 液态生物油更便于储存、运输及化工产品的大规模生产^[16]. 同时, 由于生物油催化裂化不受 ASF 分布限制, 使其成为制备烯烃的一个很有前途的途径. Vispute 等^[17]概述了通过生物油脱氧制取芳香烃、低碳烯烃和混合醇等化工产品的独特路径, 其总体碳收率可达 60%. Gong 等^[18]进行了 La 改性的 HZSM-5 选择性催化裂化生物油制备低碳烯烃的研究, 发现其低碳烯烃收率可达(0.28±0.02) kg 烯烃/kg 生物油, 同时生物油转化率接近 100%. 通过生物油制备烯烃已成为由可再生生物质资源制备低碳烯烃潜在的有效途径. 生物质/生物油在常压下可通过催化裂解产生 15%~30% (体积分数) 的低碳烯烃和 30%~40% (体积分数) 合成气^[19], 其中

收稿日期: 2016-05-05. 网络出版日期: 2016-10-17.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 51561145010, U1362109)、国家“九七三”计划项目(批准号: 2013CB228105)和广东省科技计划项目(批准号: 2013B010405012, 2015A010106011, 2016A050502037)资助.

联系人简介: 王铁军, 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事煤及生物质直接和间接液化合成液体燃料技术的研究.

E-mail: wangtj@ms.giec.ac.cn

定明月, 男, 研究员, 主要从事生物质液体燃料合成方面的研究. E-mail: dingmy@ms.giec.ac.cn

的低碳烯烃未得到充分利用. 将生物质/油热裂解产生的低碳烯烃齐聚制备高级烯烃可以提高热解气的利用率. 在生物质热解气低碳烯烃齐聚反应中催化剂的选取是关键, de Klerk^[20] 研究了无定形硅铝(ASA)催化 FTS 烯烃的齐聚性能特点, 揭示了其良好的催化活性和稳定性. 然而, 无定形硅铝(ASA)作为一种优良的齐聚反应催化剂, 其在生物质热解气齐聚反应中的应用报道很少.

本文将生物质热裂解气组分调节和齐聚反应耦合为一步, 研究了生物质热裂解气直接在无定形硅铝催化下齐聚反应的性能. 考察了不同反应条件(100~320 °C, 2.0~4.0 MPa)下无定形硅铝催化生物质热解气齐聚的反应特性, 探究了不同反应条件下造成 ASA 反应特性差异的原因.

1 实验部分

1.1 试剂、仪器与样品表征

无定形硅铝(ASA, 343358-1 KG, 等级 135, Sigma 公司), ASA 的 ICP, XRF 和 SEM-EDS 测试结果(见本文支持信息 Table S1)表明其硅铝比约为 5:1; 石英砂(粒径 60~80 目, 天津市科密欧化学试剂有限公司); 生物质基富低碳烯烃混合气参照文献[19]方法由广州谱源气体公司提供, $V(\text{C}_2\text{H}_4) : V(\text{C}_3\text{H}_6) : V(\text{C}_4\text{H}_8) : V(\text{CH}_4) : V(\text{CO}) : V(\text{CO}_2) : V(\text{H}_2) : V(\text{N}_2) = 10 : 10 : 2 : 8 : 35 : 10 : 15 : 10$.

X 射线衍射分析(XRD)利用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert Pro MPD(PW3040/60)型 X 射线衍射仪测定, Cu K α 辐射源, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 5°~80°, 扫描速度 2°/min, 扫描步长 0.02°, 数据由计算机自动采集. NH₃-TPD 实验在美国 Quantachrome 公司的 ASIQA-CIV200-2 型多功能化学吸附仪上进行, 催化剂装填量为 200 mg, 以 Ar 为载气, 流速 50 mL/min. 以 20 °C/min 的速率升温至 300 °C 恒温, 净化表面; 然后降温至 27 °C, 通入 NH₃ 气吸附 1 h, 再升温至 100 °C, 以 Ar 气吹扫样品 1 h 以去除催化剂表面物理吸附的 NH₃; 最后以 5 °C/min 的速率升温至 750 °C 进行 TPD 测定, 升温脱附过程中 NH₃ 的释放量由 TCD 检测. Py-IR 测试采用美国 Digilab 公司 FTS225PCX 型光谱仪, 将催化剂样品压片后, 置于真空红外池中, 于 300 °C 抽真空处理, 真空度小于 0.01 MPa 处理 1 h, 降温至 30 °C 吸附吡啶蒸气 30 min, 抽真空后分别记录, 然后升温至 200 °C 脱附吡啶并用 Ar 气吹扫, 吹扫后测定吡啶吸附 IR 谱图. 扫描电子显微镜(SEM)观测采用日本日立公司 S-4800 型扫描电子显微镜. 比表面积(BET)测试采用美国 Quantachrome 公司 SI-MP-10 型全自动独立多站比表面积和孔隙度分析仪, 样品预处理阶段为 300 °C 抽真空 8 h, 降到室温后充入 Ar 气进行吸附. 热重分析(TG)采用美国 TA 公司 TGAQ50 型热失重分析仪, 在 20 mL/min 的氧气气氛下, 以 10 °C/min 速率从 30 °C 升温到 1000 °C 进行测定.

1.2 实验装置与方法

富含低碳烯烃生物质热解气的齐聚反应性能评价实验在固定床反应器中进行, 实验装置示意图见图 1. 该装置的固定床反应管内径 8 mm, 长度 800 cm, 催化剂放置在加热炉内反应管中部.

实验中每次称取 1 g 经 550 °C 焙烧活化处理后的无定形硅铝(ASA), 造粒筛选粒径 40~60 目; 与 1 g 石英砂均匀混合后装入固定床内. 将催化剂在 40 mL/min 的氮气中于 500 °C 活化 5 h 后, 降至反

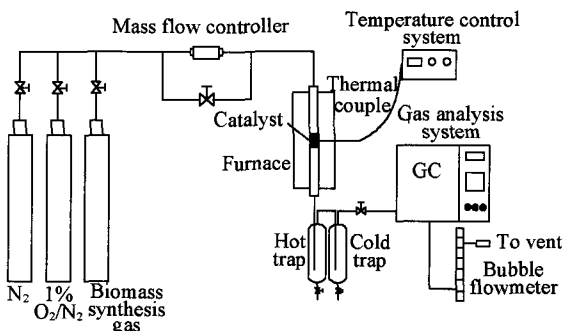


Fig.1 Schematic diagram of the catalytic reactor system for the oligomerization of olefin-rich biomass syngas

Table 1 Reaction conditions for ASA catalysis oligomerization of olefin-rich biomass syngas*

Run No.	$t/^\circ\text{C}$	p/MPa
R1	100	4.0
R2	200	4.0
R3	240	4.0
R4	280	4.0
R5	320	4.0
R6	280	2.0
R7	280	3.0

* GHSV=2000 h⁻¹; reaction time: 9 h.

应温度, 切换到模拟的富低碳烯烃混合气进行齐聚反应, 反应温度 100~320 °C, 压力 2.0~4.0 MPa, 空速 2000 mL·g⁻¹·h⁻¹, 不同齐聚反应条件列于表 1, 其中 R1~R7 分别代表不同的反应条件. 反应后尾气通过皂膜流量计计量, 并分析其组分. 实验结束后, 在 30 mL/min, 1% O₂-N₂ 的钝化气中降至室温, 取出催化剂进行分析. 在热阱和冷阱出口收集齐聚反应的油相产物, 称量并分析组成.

1.3 分析方法

反应产物生物质合成气中 N₂, CO, CO₂, CH₄ 和 H₂ 等永久性气体通过 GC9800 型 TCD 色谱检测, CH₄, C₂H₄, C₃H₆, C₃H₈ 和 C₄H₈ 等通过 GC9800 型 FID 色谱检测, 2 个色谱之间通过 CH₄ 关联, 采用外标法确定各组分的浓度. 油相分析在岛津 GC2010 型色谱仪上进行, 采用 SE3-0 毛细管柱(柱温 40~280 °C, 升温速率 5 °C/min), 氮气为载气, FID 检测器, 气化与检测温度为 300 °C. 采用校正因子面积归一法计算各组分的浓度. 催化剂的反应活性通过乙烯、丙烯和丁烯的转化率 C_x(%, 摩尔分数)、油相产物收率 Y_x(%, 摩尔分数)和产物选择性 S_x(%, 摩尔分数)来分析, 其计算皆以碳摩尔量为基准. 其中烯烃转化率 C_x(x 指烯烃单体)和产物收率 Y_x(x 指反应生成的油相产物)、选择性 S_x(x 指油相产物中的不同的烃类别)分别通过以下公式来计算.

$$C_x(\%) = \frac{\text{Carbon moles in an olefin reacted}}{\text{Carbon moles in an olefin fed in}} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_x(\%) = \frac{\text{Carbon moles in a product}}{\text{Carbon moles in olefins fed in}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_x(\%) = \frac{\text{Carbon moles in a product}}{\text{Carbon moles in all products}} \times 100\% \quad (3)$$

各组实验均进行空白实验(在相同反应条件下装填相同质量的石英砂), 结果表明, 原料混合气在空白反应前后并没有变化, 也没有液体产物生成. 所有实验组的结果讨论都在碳平衡和质量平衡的基础上进行.

2 结果与讨论

2.1 ASA 的织构性质

ASA 的形貌和织构性质分别见图 2 和表 2. 由图 2 可见, ASA 催化剂表面形貌为无定形结构,

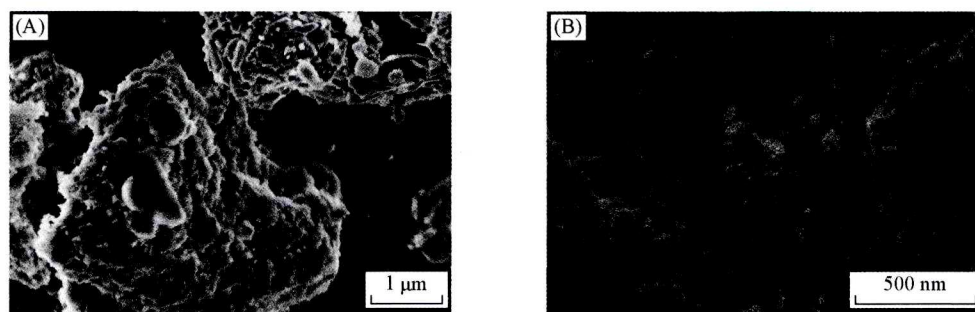


Fig.2 SEM images of the ASA with different magnifications

有较多的空隙. BET 分析结果(表 2)显示, ASA 催化剂的比表面积、孔容和孔径分别为 467 m²/g, 0.73 cm³/g 和 4.33 nm, 可见 ASA 具有较大的比表面积和孔容结构. 不同条件下反应后的 ASA 催化剂织构性质也列于表 2, 可见反应后催化剂的比表面积和孔体积均有不同程度的降低. 这可能由于随着反应的进行, 催化剂表面低碳烯烃经过聚合、脱氢环化以及与芳烃的多烷基化形成稠环芳烃, 导致催化剂积碳, 使积碳在催化剂表面和孔道聚集而造成

Table 2 Physical and chemical characteristics of ASA before and after different reactions

Catalyst	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	Average pore diameter/nm	Pore volume/ (cm ³ ·g ⁻¹)
ASA (Fresh)	467.2	4.33	0.73
ASA-R1	279.9	4.31	0.37
ASA-R2	330.8	3.83	0.43
ASA-R3	307.4	3.81	0.44
ASA-R4	320.9	4.32	0.49
ASA-R5	249.1	3.81	0.35
ASA-R6	361.1	4.29	0.55
ASA-R7	335.1	4.32	0.52

了反应后催化剂比表面积和孔体积的明显减少^[21].

由图 3 的 XRD 谱图可见, ASA 催化剂在 $2\theta=23^\circ$ 附近出现 1 个较宽的衍射峰, 该峰对应于 SiO_2 物相结构. 此外, 在谱图中未出现明显的尖锐晶相衍射峰, 说明新型 ASA 是无定形结构, 这与 SEM 结果一致. 在不同条件下反应后 ASA 催化剂在 $2\theta=26^\circ$, 51° 等处出现了新的衍射峰, 该衍射峰对应于碳结构^[22]. 由于反应后样品中混入的石英砂不能完全分离, 且催化剂上积碳的石墨化程度不完全, 结晶度较差, 其峰强度比二氧化硅的特征峰弱一些. 此外, 反应后 ASA 催化剂的晶相结构相比于新鲜催化剂变化不明显, 表明 ASA 催化剂在烯烃聚合反应过程中主体结构保持稳定状态, 未发生明显改变.

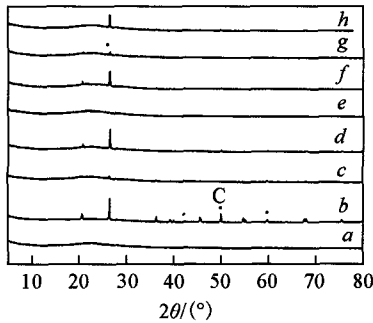


Fig.3 XRD patterns of ASA before and after different reactions

a. ASA-fresh; b. ASA-R1; c. ASA-R2; d. ASA-R3;
e. ASA-R4; f. ASA-R5; g. ASA-R6; h. ASA-R7.

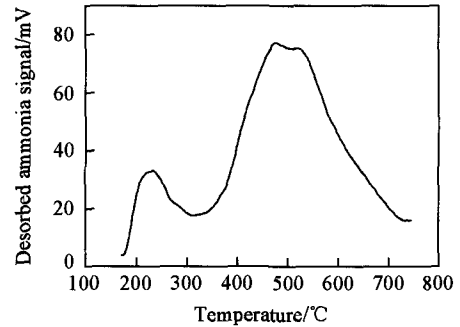


Fig.4 NH_3 -TPD profiles of the ASA catalyst

2.2 ASA 催化剂的表面酸性与酸强度

烯烃齐聚反应的发生与催化剂表面的酸性密切相关^[23]. 为了表征催化剂表面酸性位特性, 对 ASA 进行了 NH_3 -TPD 和吡啶吸附 IR 测定. ASA 的 NH_3 -TPD 实验结果见图 4 和表 3. 图 4 中 ASA 对 NH_3 的吸附/脱附结果分为前后 2 个峰, 其中小于 350°C 的峰为催化剂的弱酸性位脱附 NH_3 形成的峰, 大于 350°C 的峰为强酸性位脱附峰. 对强、弱酸性位脱附峰面积作归一化处理, 则可得到 ASA 催化剂的弱酸性位量和强酸性位量, 酸量比例结果列于表 3. 由表 3 可见, ASA 表面的酸性位以强酸性位为主, 占总酸性位量的 85%. 较多的强酸性位有利于酸催化的烯烃齐聚反应, 然而 ASA 表面的酸中心无几何抑制, 也容易导致大分子有机化合物(积碳)的生成. 因此, ASA 催化齐聚反应也存在催化剂严重积碳的问题.

Table 3 NH_3 -TPD data of ASA catalyst

Sample	Acid amount/ $(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$			T -peak/ $^\circ\text{C}$	
	Weak acid	Strong acid	Total acid	LT-peak	HT-peak
ASA	77.29	530.34	607.63	230	500

不同条件下反应前后 ASA 的吡啶吸附 IR 实验结果见图 5 和表 4. 从图 5 可见, 1451 和 1542 cm^{-1} 处的吡啶吸收峰可分别对应于吡啶与 Lewis 酸性位和 Brønsted 酸性位的吸附; 1490 cm^{-1} 处的吸收峰可对应于吡啶在 B 酸性位和 L 酸性位的共同吸附^[23]. 反应前后 ASA 催化剂的 B 酸性位和 L 酸性位的酸量计算结果列于表 4.

由表 4 可见, 反应后 B 酸和 L 酸数量均有不同程度的减少, 这主要由于齐聚过程中产生的积碳覆盖了酸中心位所致. 此外, L 酸的损失量比 B 酸要大得多, 这可能是由于 L 酸性位点在反应过程中更易生成大分子的稠环芳, 烃形成积碳覆盖在 L 酸性位点上所致.

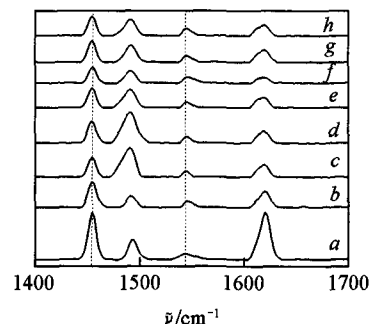


Fig.5 IR spectra of ASA under different conditions
a. ASA-fresh; b. ASA-R1; c. ASA-R2; d. ASA-R3;
e. ASA-R4; f. ASA-R5; g. ASA-R6; h. ASA-R7.

Table 4 Py-IR data of ASA catalyst

Catalyst	Content of Brønsted acid/ (mmol · g ⁻¹)	Content of Lewis acid/ (mmol · g ⁻¹)	Catalyst	Content of Brønsted acid/ (mmol · g ⁻¹)	Content of Lewis acid/ (mmol · g ⁻¹)
ASA-fresh	0.0304	0.1047	ASA-R4	0.0168	0.0536
ASA-R1	0.0212	0.0612	ASA-R5	0.0244	0.0345
ASA-R2	0.0156	0.0429	ASA-R6	0.0227	0.0478
ASA-R3	0.0199	0.0510	ASA-R7	0.0234	0.0418

2.3 催化剂的积碳行为

不同条件下反应后 ASA 催化剂的热重分析(TG-DTG)结果见图 6. 由 TG 曲线[图 6(A)]可见, 随着温度升高至 650 °C, 催化剂处于不断失重状态, 650 °C 以后催化剂积碳逐渐燃烧完毕, 曲线趋于水平. 由 DTG 曲线[图 6(B)]可见, 反应后催化剂的失重可分为 2 个阶段, 350 °C 之前的失重为水的失重, 而 350 °C 之后的失重为积碳的失重. 随着温度的升高, 积碳的失重峰略微后移, 即积碳的失重温度逐渐升高, 可判断积碳中稠环芳烃比例增加, 积碳物种的燃烧温度升高. 对积碳最严重的 R5 样品反应后催化剂的 Raman 光谱(见支持信息图 S1)分析表明, 催化剂在 1340~1500 cm⁻¹和 1545~1680 cm⁻¹的波数范围内出现 2 个最强的复合峰, 突出特点是底部宽阔, 表明积碳物种是复杂的混合物. 根据拉曼波段的归属, 2 个峰主要是由石墨晶体的无序模式散射和高度有序的碳物种 sp² 杂化轨道的伸缩振动产生的^[24].

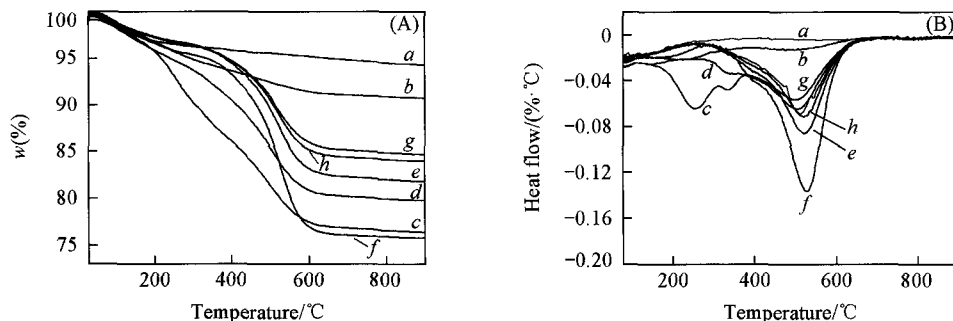


Fig.6 TG(A) and DTG(B) analysis curves of catalyst deposited with carbon

a. ASA-fresh; b. ASA-R1; c. ASA-R2; d. ASA-R3; e. ASA-R4; f. ASA-R5; g. ASA-R6; h. ASA-R7.

图 7 示出了不同条件下反应前后催化剂的 TG 积碳失重率(质量分数)、孔容减小率和 L 酸性位酸量损失率的关系. 可见, TG 积碳失重率、孔容减小率和 L 酸性位酸量损失率随反应温度的变化趋势一致. 随着温度的逐渐升高(R2 的 200 °C 到 R5 的 320 °C), 催化剂的 L 酸性位酸量损失率呈现先减少后增加的趋势, 在温度为 280 °C 时达到最低. TG 积碳失重率和孔容减小率的变化趋势与 L 酸性位酸量损失率变化趋势一致, 说明催化剂在反应过程中形成的积碳会造成孔道堵塞和表面酸性位的覆盖, 从而导致催化剂孔容和 L 酸量减少. 此外, 随着反应压力的增加, 催化剂的 L 酸性位酸量损失率呈现逐渐下降的趋势. 结合不同温度和压力反应条件可知, 催化剂的 TG 积碳失重率最高可达 18.5%, 孔容减小可达 52.1%, L 酸性位损失最高达 67.1%.

2.4 生物质热解气的齐聚反应性能

富低碳烯烃混合气在 ASA 催化剂上于不同温度下可能发生裂解、异构化、烷基化、歧化和叠合等基本反应. 目前, 普遍认为固体酸催化剂催化低碳烯烃的齐聚属于酸催化反应, 其反应主要是通过正碳离子机理进行^[25]. 因此, 催化剂的反应活性必然与其酸量分布有着密切关系. 低碳烯烃的反应首先

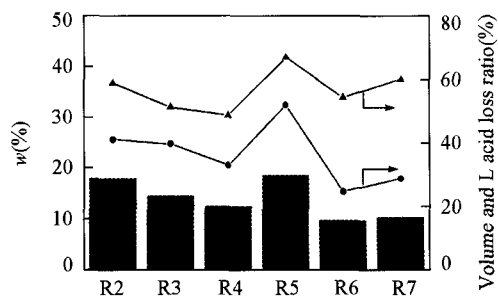


Fig.7 TG coke mass loss ratio(histogram) and the loss of mesopore volume ratio (●), loss of Lewis acid site ratio (▲) in different reaction conditions

烯烃通过质子化后进行叠合, 然后再进行环化、氢转移后生成芳烃, 在低温下以放热的叠合反应为主, 随着温度升高, 吸热的裂解、芳构化作用逐渐增强^[26].

图 8(A) 和(B) 分别示出了生物质热解气在 ASA 催化剂作用下于不同反应温度和不同反应压力下的烯烃转化率. 可见, ASA 催化烯烃齐聚的活性顺序为丁烯>丙烯>乙烯, 此顺序与单纯酸催化反应顺序一致, 反应按碳正离子机理进行^[27]. 此外, 随着反应温度的升高, 低碳烯烃的转化率逐步提高, 且在 280 °C 达到最大, 此时乙烯、丙烯和丁烯转化率分别为 19.24%, 37.25% 和 58.70%, 继续升高反应温度烯烃转化率则下降, 这与 L 酸性位酸量损失率的变化趋势一致, 说明 ASA 催化剂中 L 酸性位酸量的增加有利于低碳烯烃的转化. 另外, 从热力学因素角度来看, 低温有利于烯烃叠合反应的进行, 而随着温度的升高, 裂解、异构化、烷基化和芳构化反应会逐渐增强. 当温度继续升高时, 催化剂表面生成的重质烃产物容易转变为积碳, 导致催化剂 L 酸性位酸量的降低, 使得低碳烯烃催化反应活性开始降低. 在温度保持不变的条件下, 随着反应压力的增加, 低碳烯烃的转化率呈现逐渐增大的趋势. 综合不同温度和压力的反应性能结果可知, 在 4.0 MPa, 280 °C 的反应条件下, ASA 对生物质热解气的催化齐聚有最佳表现.

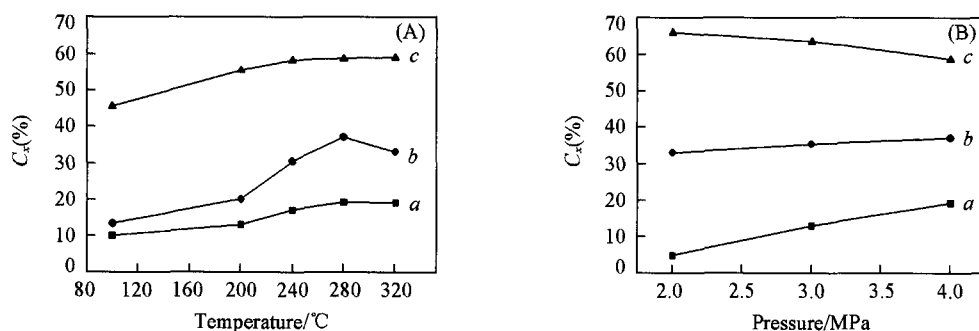


Fig.8 Carbon conversion of olefin oligomerization under different reaction conditions

a. C₂H₄; b. C₃H₆; c. C₄H₈. (A) 4.0 MPa, 100—320 °C; (B) 2.0—4.0 MPa, 280 °C.

图 9(A) 和(B) 分别示出了不同反应条件下 ASA 催化生物质热解气齐聚的汽油段产物空时收率和产品分布结果, 其中 C₅⁺ 表示油相产物中碳数 ≥5 的烃类, C₅⁺Olefins 表示碳数 ≥5 的烯烃, C₅⁺Alkanes 表示碳数 ≥5 的烷烃. 由图 9 可见, C₅⁺ 烃类产物时空产率随着反应温度的升高呈现逐渐增加的趋势, 在 280 °C 时达到最大 (167 g · kg_{cat}⁻¹ · h⁻¹), 其中 C₅⁺ Olefins 产物的时空产率达到 123 g · kg_{cat}⁻¹ · h⁻¹. 当反应温度超过 280 °C 时 C₅⁺ 烃类产物的时空产率开始下降. 此外, 齐聚反应的产物主要为 C₅⁺ 的烯烃, 在不同反应条件下 C₅⁺ 烯烃的选择性最小可达 70.4%, 而最高则可达 92.4%. 产物经 GCMS 分析表明, C₅⁺ 的烯烃全部为异构化烯烃, 这得益于 ASA 催化剂的无定形态减弱了反应过程中的限域择型效应. 而较高的异构化程度也有助于提高汽油的辛烷值.

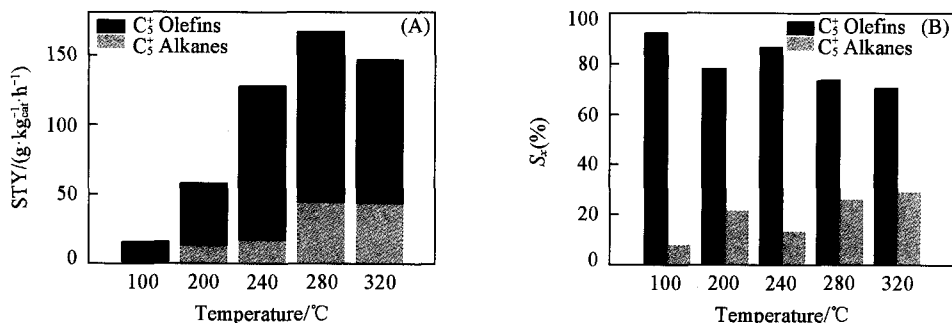


Fig.9 Effects of reaction temperature on space-time yield(A) and product distribution(B) of olefin oligomerization with 4.0 MPa

表 5 示出了不同反应条件下汽油段油相产物的碳摩尔收率和产物分布数据, 其中 C_x 表示碳数为 x 的烃类, 包括烯烃和烷烃. 从产物分布结果可以看出, 其主要齐聚产物分布在 C₆~C₁₀ 之间的烯烃类,

同时油相 GC-MS 测试结果也表明反应产生的烃类均为异构的烯烃和烷烃, 由此可推测反应过程中主要发生了乙烯、丙烯和丁烯的二聚、三聚、杂聚及异构化反应^[19]. 同时, 随着反应温度的升高可以看出 C₁₀组分的选择性逐渐降低, 这可能是由于反应温度的升高加剧了裂化反应的发生所致. 从表 5 总的油相产物碳收率来看, 随着反应温度的升高产物收率逐渐提高, 在 280 °C 时达到最大, 此时油相碳摩尔收率可达 22.91%, 这也与不同条件下烯烃的转化率变化相符. 结合图 9 和表 5 的油相产物分布情况可以看出, 齐聚反应的油相产物主要是 C₅~C₁₀的异构烯烃类, 属于汽油段产品. 同时, 随着反应温度的进一步升高, 油相的碳摩尔分布明显向低碳方向集中, 这可能与温度升高引起的裂解、异构化、烷基化和芳构化反应的逐渐增强有关.

Table 5 Carbon conversion and selectivity of products in the production of liquid higher olefins from the mixture gas of light olefins over ASA

Run No.	Carbon yield of		Product distribution(%, mass fraction)					
	liquid (%)	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁ ⁺
R1	2.14	1.30	0.99	39.81	1.08	1.27	51.56	3.99
R2	7.94	5.03	8.61	47.99	7.96	4.09	22.20	4.12
R3	17.56	5.07	13.89	49.92	12.33	4.71	12.23	1.86
R4	22.91	4.21	16.17	56.12	13.46	1.41	6.80	1.83
R5	20.16	5.73	18.65	55.61	8.61	4.46	4.47	2.17

3 结 论

ASA 催化剂具有较多数量的 L 酸强酸性位, 有利于烯烃齐聚酸催化反应的进行. 实验结果表明, 当反应条件为 4.0 MPa, 280 °C 时, ASA 催化生物质基富烯烃混合气齐聚反应的活性较高. 乙烯、丙烯和丁烯的转化率分别可达 19.24%, 37.25% 和 58.70%, 油相产物碳摩尔收率达 22.91%, 主要分布为汽油段烃类, 其中 C₅⁺ 烯烃选择性达 73.5%. ASA 催化生物质热解气齐聚时, 对不同低碳烯烃齐聚的活性顺序为丁烯>丙烯>乙烯, 这也与反应过程中碳正离子形成的难易顺序相符. 同时由于 ASA 没有有序的孔道结构, 其对齐聚产物较弱的择形作用使其产物异构化程度很高. ASA 催化生物质热解气齐聚反应过程中催化剂的积碳是导致其表面酸量减弱和孔容减小的主要原因.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20160309>.

参 考 文 献

- [1] Tomov A. K., Gibson V. C., Britovsek G. J. P., Long R. J., Meurs M. V., Jones D. J., *Organometallics*, **2009**, 28(24), 7033—7040
- [2] Wang J., Yang G., Li C. Q., Shi W. G., *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, 35(7), 1536—1540(王俊, 杨光, 李翠勤, 施伟光. 高等学校化学学报, **2014**, 35(7), 1536—1540)
- [3] Corma A., Melo F. V., Sauvanaud L., Ortega F., *Catal. Today*, **2005**, 107, 699—706
- [4] Park Y. K., Lee C. W., Kang N. Y., Choi W. C., Choi S., Oh S. H., Park D. S., *Catal. Surv. Asia*, **2010**, 14, 75—84
- [5] Ji H., Lü Y. J., Hu J. X., Xiang H. W., Li Y. W., *Progress in Chemistry*, **2002**, 14(2), 146—155(纪华, 吕毅军, 胡津仙, 相宏伟, 李永旺. 化学进展, **2002**, 14(2), 146—155)
- [6] Wang J., Huo H. L., Li C. Q., Ma L. L., Shi W. G., Chen S., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(9), 1813—1818(王俊, 霍宏亮, 李翠勤, 马立莉, 施伟光, 陈帅. 高等学校化学学报, **2015**, 36(9), 1813—1818)
- [7] Zhang H., Cheng Y. T., Vispute T. P., Xiao R., Huber G. W., *Energy Environ. Sci.*, **2011**, 4, 2297—2307
- [8] Gayubo A. G., Valle B., Aguayo A. T., Olazar M., Bilbao J., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2009**, 49(1), 123—131
- [9] Bjorgen M., Svelle S., Joensen F., Nerlov J., Kolboe S., Bonino F., Palumbo L., Bordiga S., Olsbye U., *J. Catal.*, **2007**, 249, 195—207
- [10] Bradin D., *Production of Polypropylene from Renewable Resources*, WO, US8916661, **2014**
- [11] Antonio M., *Polymer Reviews*, **2009**, 49(2), 79—84
- [12] Qi Y., Liu Z., Lv Z., Wang H., He C., Xu L., *A Process for Producing Lower Carbon Olefins from Methanol or/and Dimethyl Ether*, EP, WO 2008106841 A8, **2009**
- [13] Yang G. H., Tsubaki N., Shamoto J., Yoneyama Y., Zhang Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 8129—8136

- [14] Corma A., Iborra S., Velty A., *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 2411—2502
- [15] Cheng J., Hu P., Ellis P., French S., Kelly G., Lok C. M., *J. Catal.*, **2008**, *257*, 221—228
- [16] George W., Huber P., Corma A., *Angew. Chem.*, **2007**, *46*(38), 7184—7201
- [17] Vispute T. P., Zhang H., Sanna A., Xiao R., Huber G. W., *Science*, **2010**, *330*(6008), 1222—1227
- [18] Gong F., Yang Z., Hong C., Huang W., Shen N., Zhang Z., *Bioresource Technology*, **2011**, *102*(19), 9247—9254
- [19] Yuan Y., Bi P., Fan M., Zhang Z., Jiang P., Li Q., *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, **2014**, *89*(2), 239—248
- [20] de Klerk A., *Energy & Fuels*, **2006**, *20*, 1799—1805
- [21] Lin S., Shi L., Zhang H., Zhang N., Yi X., Zheng A., *Microporous & Mesoporous Materials*, **2014**, *184*(2), 151—161
- [22] Bleken F. L., Barbera K., Bonino F., Olsbye U., Lillerud K. P., Bordiga S., *Journal of Catalysis*, **2013**, *307*(6), 62—73
- [23] Tan W., Hou K. K., Liu M., Li W. H., Liu H. O., Song C. S., Guo X. W., *Acta Petrolei Sinica*, **2002**, *21*(7), 955—957(谭伟, 侯珂珂, 刘民, 李文慧, 刘海鸥, 宋春山, 郭新闻. 石油学报, **2002**, *21*(7), 955—957)
- [24] Helveg S., Lopez C., Schested J., *Nature*, **2004**, *427*, 426—429
- [25] Martínez C., Doscocil E. J., Corma A., *Topics in Catalysis*, **2013**, *57*(6—9), 668—682
- [26] Hu J. X., Li X. B., Li Y., Wang F., Ren J., Li Y. W., *J. Mol. Catal.*, **2005**, *19*(1), 17—21(胡津仙, 李晓波, 李英, 王锋, 任杰, 李永旺. 分子催化, **2005**, *19*(1), 17—21)
- [27] Bjorgen M., Olsbye U., Kolboe S., *Journal of Catalysis*, **2003**, *215*(1), 30—44

Oligomerization of Biomass Cracking Gas to Gasoline Distillates over Amorphous Silica-alumina[†]

ZHANG Qian^{1,2}, DING Mingyue^{1*}, ZHANG Yulan^{1,2}, LI Yuping¹,
WANG Chenguang¹, WANG Tiejun^{1*}, MA Longlong¹

(1. Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The oligomerization performances of biomass cracking gas over amorphous silica-alumina (ASA) were investigated in a fixed bed in the region of 100—320 °C and 2.0—4.0 MPa. NH₃-TPD, Py-IR, TG, SEM, BET and XRD were used to characterize the surface structures, acidity properties and carbon deposition of catalysts. The results showed that there were different degrees of acid amount loss and carbon deposition for ASA during oligomerization under different reaction conditions. The loss of Lewis acid amount decreased gradually with increasing temperature, and reached the minimum at 280 °C, and then begun to increase with continual increase of temperature. The increase of pressure is beneficial to reduce the Lewis acid loss. The change trend of carbon deposition was consistent with that of Lewis acid loss. During oligomerization, the conversion of light olefins and yield of gasoline range products increased gradually with the increase of temperature and pressure, and reached the maximum at 4.0 MPa and 280 °C. The conversions of ethylene, propylene and butylene reached 19.2%, 37.3% and 58.7%, respectively. The yield of gasoline range product reached 22.9% (molar fraction), and the selectivity of C⁵⁺ olefins reached 73.5%.

Keywords Biomass cracking gas; Riched light olefin; Olefins oligomerization; Amorphous silica-alumina; Fixed-bed reactor

(Ed.: V, Z, K)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos.51561145010, U1362109), the National Key Basic Research Program of China (No. 2013CB228105) and the Science and Technology Planning Project of Guangdong Province, China (Nos.2013B010405012, 2015A010106011, 2016A050502037).