

文章编号:0254-0096(2016)05-1277-05

## 生物油提质中失活催化剂焦炭前驱物分析

付明<sup>1</sup>, 周慧珍<sup>1,2</sup>, 亓伟<sup>3</sup>, 张志凯<sup>1</sup>, 许庆利<sup>1</sup>, 颜涌捷<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学煤气化及能源化工教育部重点实验室, 上海 200237;

2. 上海蓬氏轩生物工程有限公司, 上海 200237; 3. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510650)

**摘要:** 采用XRD、热重、红外、核磁等表征手段,对生物油在CO气氛下提质中所使用的Co/Mo/Ni催化剂上的焦炭前驱物进行分析表征。结果表明:催化剂外表面上的焦炭前驱物主要是低沸点的饱和烃类化合物;催化剂内部的结焦前驱物主要为芳香族碳氢化合物。焦炭可能以无定形态存在于催化剂外表面和催化剂的孔道内。另外,分子较小的芳烃化合物进入催化剂内部并逐渐芳构化形成大分子芳烃,进一步缩合形成焦炭,最终堵塞催化剂通道和覆盖催化剂活性中心,这是导致催化剂失活的主要原因。

**关键词:** 焦炭前驱物; 生物油; CO气氛; 催化剂

**中图分类号:** TK6

**文献标识码:** A

### 0 引言

由于粗生物油的高含氧量导致生物油接触到空气时极易粘接变硬<sup>[1-3]</sup>。因此生物油需经加工才可替代化石燃料在现有热力设备中使用。国内外研究者提出了不同的生物油精制提质方法,主要包括催化裂解<sup>[4-8]</sup>和催化加氢<sup>[9-15]</sup>两种。催化加氢虽然精制效果较好,但反应压力高;催化裂解在常压下进行,所需设备与操作成本比催化加氢低,但催化剂易发生结焦反应而使催化剂失活<sup>[8]</sup>。

针对生物油催化加氢和生物油中含水量较高的特点,本课题组开展了CO/H<sub>2</sub>O体系下生物油的精制研究工作<sup>[14]</sup>。在该技术中,生物油中的含水量不增大,与生物油直接加氢精制相比,采用CO/H<sub>2</sub>O体系精制生物油,有利于反应的进行,可提高精制效果和液体产率。研究发现:精制使用后的催化剂易结焦失活,反应过程中生成的焦炭会堵塞孔道,从而引起催化剂失活。因此,本文采用XRD、热重、红外等分析方法,对生物油提质过程中所使用的催化剂上的焦炭前驱物进行表征,对焦炭的生成进行深入分析。

### 1 实验

#### 1.1 催化剂制备

催化剂制备方法:首先对Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体进行预处理,将小球状(直径:2~3 mm)活性氧化铝置于粉碎机中粉碎至粉末(粒径:80~10目),放入马弗炉中900℃煅烧15 h。称取一定量经预处理的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末,放入烧杯中。将一定量的Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、(NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>分别溶于去离子水中,混合后逐滴加入有Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末的烧杯中。在60℃恒温搅拌浸渍6 h,浸渍液在105℃烘箱中烘干,冷却后置于马弗炉中600℃煅烧4 h,取出后备用。

#### 1.2 生物油制备

实验中粗生物油在自制的流化床反应器制备,生物油制备系统如图1所示。

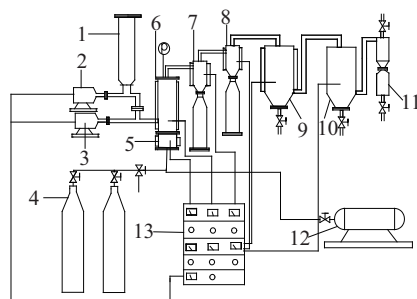
#### 1.3 生物油精制及装置

生物油提质实验在300 mL带有磁力搅拌的高压反应釜中进行,反应装置如图2。文献[16]曾在CO气氛下进行生物油提质研究,本文采用其生物油提质技术。

收稿日期: 2014-05-09

基金项目: 国家自然科学基金(21006028; 21376084)

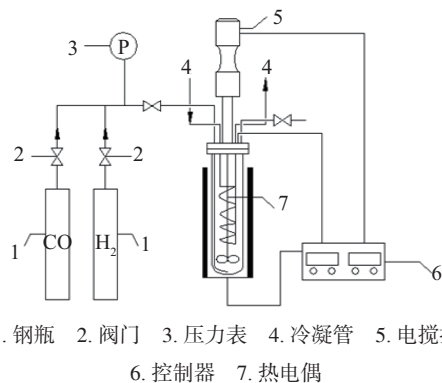
通信作者: 许庆利(1975—), 男, 博士、副教授, 主要从事生物质能利用方面的研究。xuqingli2001@163.com



1. 料斗 2. 一级螺旋进料器 3. 二级螺旋进料器 4.  $N_2$ 气钢瓶  
5. 预热器 6. 流化床反应器 7. 一级旋风分离器  
8. 二级旋风分离器 9. 一级冷凝器 10. 二级冷凝器  
11. 除雾器 12. 空气压缩机 13. 控制柜

图1 生物质快速裂解装置图

Fig. 1 Schematic diagram of bio-oil preparation setup



1. 钢瓶 2. 阀门 3. 压力表 4. 冷凝管 5. 电搅拌  
6. 控制器 7. 热电偶

图2 生物油提质实验装置流程图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental apparatus

#### 1.4 焦炭先驱物制备

将从固定床卸出来的催化剂放入 50 mL 的四氢呋喃中,用超声波震荡仪震荡 30 min(去除附着在催化剂表面上的油污),在 100 °C 的烘箱内烘烤 2 h 后置于干燥器中冷却至常温,制得失活催化剂原颗粒。用  $CCl_4$  溶液溶解失活催化剂原颗粒上的焦炭前身物 24 h,再使用超声波震荡 1 h,过滤将其溶解液浓缩备用<sup>[17]</sup>,称该试样为四氯化碳洗液。

称取一定量的失活催化剂,将称取的催化剂投入盛放聚四氟乙烯的容器中,室温下滴加 HF(质量含量  $\omega = 0.4$ )使催化剂内部骨架溶解,再加入氯仿萃取催化剂上的焦炭先驱物,最后加入  $NaHCO_3$  溶液和 HF<sup>[18]</sup>。氯仿萃取液浓缩后,称该试样为氯仿萃取物。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 催化剂 BET 表征

催化剂使用前后 BET 分析如表 1 所示。从表 1 可看出,使用后催化剂的比表面积和孔径均有所减小。这可能是由于生物油在精制过程中催化剂表面和孔径中积碳造成的。

表1 催化剂的 BET 分析

Table 1 BET analysis of catalyst

催化剂	比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	平均孔径/nm
新鲜催化剂	137.16	12.04
使用后催化剂	129.35	11.20

### 2.2 热重分析

对使用后催化剂进行热重分析(空气气氛),分析结果如图 3 所示。从图 3 可看出整个过程中样品出现两个失重阶段:100~300 °C 为第一失重阶段,此阶段的 TG 从 85.95% 降到 78.025%,下降 7.93%,说明在催化剂表面吸附有低沸点物质,可能为催化剂的脱水过程;300~500 °C 为第二失重阶段,此阶段的 TG 从 78.02% 降到 19.37%,下降 58.65%,表明附着在催化剂上的焦炭组分失重主要集中在该温度范围内,估计主要为大分子结构的芳香族化合物。当温度大于 500 °C 之后,失重曲线变缓。热重分析表明,失活催化剂上外部孔道附着低沸点物质,这部分主要为小分子的烷烃类物质,内部孔道被缩聚形成的高沸点物质阻塞,这部分物质主要是具有大分子结构的芳香族碳氢化合物。将失活催化剂置于马弗炉 650 °C 灼烧 6 h,去除表面及孔隙中焦炭先驱物使催化剂再生,失活催化剂再生前后的质量变化见表 2。热重分析结果也进一步说明了积碳是 BET 表征中比表面积和孔径下降的原因。

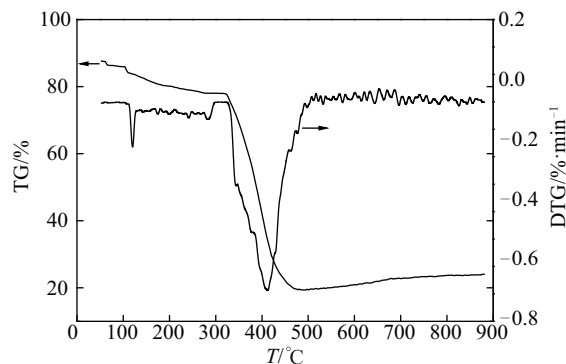


图3 使用后催化剂的 TG-DTG 分析

Fig. 3 TG-DTG analysis of deactivated catalyst

表2 催化剂质量变化

Table 2 The quality change of catalyst

催化剂	质量/g	催化剂	质量/g
失活催化剂	10.23	再生催化剂	3.64

### 2.3 催化剂的XRD分析

对新鲜和失活催化剂进行XRD表征,结果如图4所示。从图4可看出,新鲜催化剂的衍射峰尖锐,在多处出现钴铝共熔体、钴钼共熔体、镍钼共熔体和氧化钴晶型衍射峰,说明催化剂结晶较好。但失活后催化剂的衍射峰大部分消失,其原因可能是催化剂活性中心被积碳所覆盖。另外,在失活催化剂的XRD图上并未发现积碳的衍射峰。但热重分析表明催化剂表面有积碳存在。所以,可推测碳在催化剂表面可能以无定形状态存在。

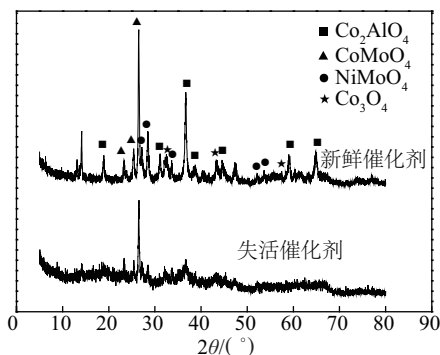
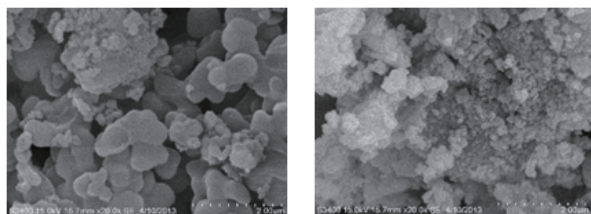


图4 催化剂的XRD图

Fig. 4 XRD spectra of fresh and deactivated catalysts

### 2.4 催化剂的扫描电镜分析

为了解催化剂表面积碳状况,对反应过的催化剂和新鲜催化剂分别进行扫描电镜分析,如图5所示。由图5可知,未使用的催化剂呈多孔的蓬松状态,而已使用的催化剂呈致密结构,并且图5b中未见到明显的丝状碳纤维。Matsukata等<sup>[19,20]</sup>曾报道,对于镍基催化剂至少有两种类型的碳沉积在催化剂上从而导致催化剂失活,一种是具有石墨结构的丝



a. 新鲜催化剂

b. 失活催化剂

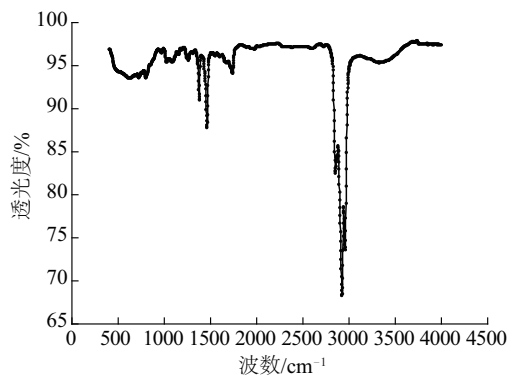
图5 催化剂的扫描电镜图

Fig. 5 Scanning electron micrographs of the catalysts

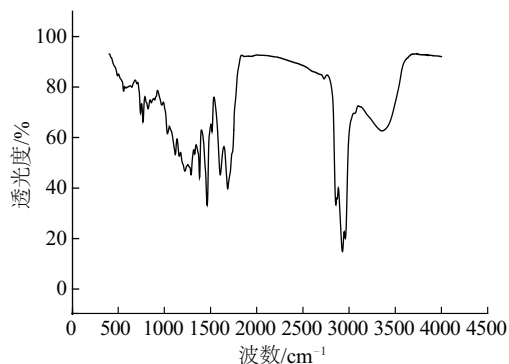
状碳纤维;另外一种类似苔藓状的无定型结构碳。由此可推测,这可能是生成的无定型结构碳在催化剂表面高度分散或者进入到催化剂微孔中,从而导致催化剂失活。这与XRD实验结果一致。

### 2.5 焦炭前驱物的红外分析

为进一步深入研究失活催化剂上焦炭前驱物的分子结构,对CCl<sub>4</sub>洗液和氯仿萃取物试样分别进行红外分析。将制备好的CCl<sub>4</sub>洗液及氯仿萃取物试样各自进行红外光谱分析,结果如图6所示。



a. 四氯化碳洗液



b. 氯仿萃取物

图6 CCl<sub>4</sub>洗液、氯仿萃取物的红外光谱图

Fig. 6 The infrared spectrum of tetrachloromethane, chloroform extract liquid

从图6a可看出,饱和烃类化合物是CCl<sub>4</sub>洗液中的焦炭前驱物的主要成分。在1609、1511、1153 cm<sup>-1</sup>处出现的吸收峰说明可能存在少量芳烃化合物。从图6b可看出,氯仿萃取物中不但含有饱和烃类物质,而且还含有芳香族化合物。这可能是由于CCl<sub>4</sub>分子直径较大,无法进入催化剂孔道内部,所以CCl<sub>4</sub>只能溶解催化剂外表面的焦炭前驱物。而采用HF将催化剂骨架溶解后,氯仿可进入催化剂的孔内,所以氯仿萃取液中包括催化剂内、外表面的焦炭前驱物。通过比较图6可看出,两个

谱图差别较大,但图 6a 中的大部分吸收峰都在图 6b 中有所显现,这说明在催化剂的外表面主要是饱和烃类化合物,也含有少量芳香烃;催化剂内部则主要为芳香烃类。

## 2.6 氯仿萃取物 $^{13}\text{C}$ 核磁分析

对氯仿萃取物进行  $^{13}\text{C}$  核磁分析,其表征结果如图 8 所示。众所周知,脂肪碳的  $^{13}\text{C}$  信号主要表现在化学位移为 20~35 的 C—H 信号,芳香碳的  $^{13}\text{C}$  信号主要表现在化学位移为 100~130 的芳环上的 CH 和 130~150 的 C—C 信号。从图 7 可看出, $^{13}\text{C}$  出峰主要在 3 个区域,化学位移在 77~80 区域为溶剂氯仿;化学位移在 21~31 区域出峰,表明氯仿萃取物中含有一定量的烷烃;而氯仿萃取物在化学位移 100~160 区域出现多个峰值,表明氯仿萃取物中含有芳香烃化合物,芳香碳的  $^{13}\text{C}$  谱图主要表现在 C—H 和 C—C 信号,表明芳香碳主要为碳氢化合物。

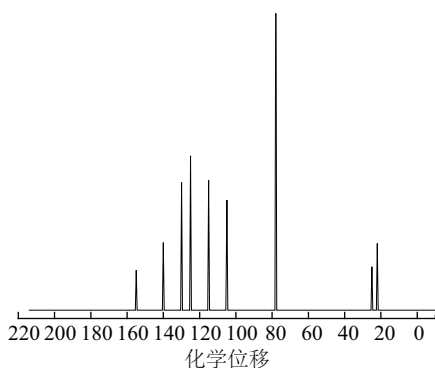


图 7 氯仿萃取物的  $^{13}\text{C}$  核磁分布图

Fig. 7  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance of chloroform extractive

从前文分析可得,催化剂外表面上的焦炭前驱物主要是饱和烃类化合物,而催化剂内部主要是芳烃化合物。催化剂内、外表面的前驱物不同,从而推测该失活机理是分子较小的芳烃化合物进入催化剂内部,并逐渐芳构化形成大分子芳烃,进一步缩合形成焦炭,最终堵塞催化剂通道和覆盖催化剂活性中心导致催化剂失活。

## 3 结 论

1) 催化剂外表面上的焦炭前驱物主要是低沸点的短链饱和烃类化合物,而催化剂内部主要是大分子的芳烃化合物。另外,焦炭以无定形状存在于催化剂外表面和催化剂的孔道内。

2) 催化剂失活机理是分子较小的芳烃化合物

进入催化剂内部,并逐渐芳构化形成大分子芳烃,进一步缩合形成焦炭,最终堵塞催化剂通道和覆盖催化剂活性中心导致催化剂失活。

## [参考文献]

- [1] 王树荣, 廖艳芬, 骆仲泱, 等. 生物质热裂解制油的动力学及技术研究[J]. 燃烧科学与技术, 2002, 8(2): 176—180.
- [1] Wang Shurong, Liao Yanfen, Luo Zhongyang, et al. Kinetic research on pyrolysis of biomass for bio-oil production [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2002, 8(2): 176—180.
- [2] Zhang Qi, Chang Jie, Wang Tiejun, et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research [J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(1): 87—92.
- [2] Zhang Qi, Chang Jie, Wang Tiejun, et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research [J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(1): 87—92.
- [3] Sipila K, Kuoppala E, Fagernas L, et al. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils [J]. Biomass and Bioenergy, 1998, 14(2): 103—113.
- [3] Sipila K, Kuoppala E, Fagernas L, et al. Characterization of biomass-based flash pyrolysis oils [J]. Biomass and Bioenergy, 1998, 14(2): 103—113.
- [4] Vitolo S, Seggiani M, Frendiani P, et al. Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuels over different zeolites [J]. Fuel, 1999, 78(10): 1147—1159.
- [4] Vitolo S, Seggiani M, Frendiani P, et al. Catalytic upgrading of pyrolytic oils to fuels over different zeolites [J]. Fuel, 1999, 78(10): 1147—1159.
- [5] 马文超, 陈娇娇, 王铁军, 等. 生物油模型化合物催化裂解机理[J]. 农业工程学报, 2013, 29(9): 207—212.
- [5] Ma Wenchao, Chen Jiaojiao, Wang Tiejun, et al. Catalytic cracking mechanism of bio-oil model compounds [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(9): 207—212.
- [5] Ma Wenchao, Chen Jiaojiao, Wang Tiejun, et al. Catalytic cracking mechanism of bio-oil model compounds [J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(9): 207—212.
- [6] Williams P T, Nugranad N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks [J]. Energy, 2000, 25(6): 493—513.
- [6] Williams P T, Nugranad N. Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks [J]. Energy, 2000, 25(6): 493—513.
- [7] Nama L T H, Vinh T Q, Loan N T T, et al. Preparation of bio-fuels by catalytic cracking reaction of vegetable oil sludge [J]. Fuel, 2011, 90(3): 1069—1075.
- [7] Nama L T H, Vinh T Q, Loan N T T, et al. Preparation of bio-fuels by catalytic cracking reaction of vegetable oil sludge [J]. Fuel, 2011, 90(3): 1069—1075.
- [8] Srinivas S T, Dalai A K, Bakhshi N N. Thermal and catalytic upgrading of a biomass-derived oil in a dual reaction system [J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2000, 78(2): 343—354.
- [8] Srinivas S T, Dalai A K, Bakhshi N N. Thermal and catalytic upgrading of a biomass-derived oil in a dual reaction system [J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2000, 78(2): 343—354.
- [9] Senol O I, Viljava T R, Krause A O I. Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts [J]. Catalysis Today, 2005, 100(3-4): 331—335.
- [9] Senol O I, Viljava T R, Krause A O I. Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  and CoMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts [J]. Catalysis Today, 2005, 100(3-4): 331—335.
- [10] Mahfud F H, Ghijsen F, Heeres H J. Hydrogenation of fast pyrolysis oil and model compounds in a two-phase aqueous organic system using homogeneous ruthenium catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: 2005, 210(1-2): 11—18.
- [10] Mahfud F H, Ghijsen F, Heeres H J. Hydrogenation of fast pyrolysis oil and model compounds in a two-phase aqueous organic system using homogeneous ruthenium catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: 2005, 210(1-2): 11—18.

- Chemical, 2007, 264(1-2): 227—236.
- [11] 崔洪友, 魏书芹, 王景华, 等. NiMoB/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化生物油加氢提质[J]. 可再生能源, 2011, 29(2): 43—48.
- [11] Cui Hongyou, Wei Shuqin, Wang Jinghua, et al. Upgrading bio-oil by hydrogenation with NiMoB/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalyst[J]. Renewable Energy Resources, 2011, 29(2): 43—48.
- [12] Menezes A O, Rodrigues M T, Zimmaro A, et al. Production of renewable hydrogen from aqueous-phase reforming of glycerol over Pt catalysts supported on different oxides[J]. Renewable Energy, 2011, 36(2): 595—599.
- [13] Yang Yunquan, Luo Hean, Tong Gangsheng, et al. Hydrodeoxygenation of phenolic model compounds over MoS<sub>2</sub> catalysts with different structures [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2008, 16(5): 733—739.
- [14] Li Zhenglong, Kelkar S, Raycraft L, et al. A mild approach for bio-oil stabilization and upgrading: Electrocatalytic hydrogenation using ruthenium supported on activated carbon cloth[J]. Green Chemistry, 2014, 16(2): 844—852.
- [15] Zhang M J, Li W Z, Zu S, et al. Catalytic hydrogenation for bio-oil upgrading by a supported NiMoB amorphous alloy [J]. Chemical Engineering & Technology, 2013, 36(12): 2108—2116.
- [16] Xu Qingli, Zhang Zhikai, Yan Yongjie. Effect of Ni-based catalyst on bio-oil upgrading under CO atmosphere [J]. Chemical Engineering and Technology, 2013, 36(12): 1—7.
- [17] 江 炜, 傅吉全. 苯与乙烯烷基化FX-02催化剂的失活机理[J]. 石油化工, 2002, 31(2): 102—105.
- [17] Jiang Wei, Fu Jiequan. Mechanism of deactivation of FX-02 catalyst in the alkylation of benzene with ethylene [J]. Petrochemical Technology, 2002, 31(2): 102—105.
- [18] 郭晓亚. 生物质油催化裂解精制研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2008
- [18] Guo Xiaoya. Study on catalytic cracking of bio-oil from pyrolysis of biomass [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2008.
- [19] Matsukata M, Matsushita T, Ueyama K. A circulating fluidized bed CH<sub>4</sub> reformer: Performance of supported Ni catalysts[J]. Energy and Fuels, 1995, 9(5): 822—828.
- [20] Matsukata M, Matsushita T, Ueyama K. A novel hydrogen/syngas production process: Catalytic activity and stability of Ni/SiO<sub>2</sub>[J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(11): 2769—2774.

## ANALYSIS OF COKE PRECURSOR ON DEACTIVATED CATALYST ON BIO-OIL UPGRADING PROCESS

Fu Ming<sup>1</sup>, Zhou Huizhen<sup>1, 2</sup>, Qi Wei<sup>3</sup>, Zhang Zhikai<sup>1</sup>, Xu Qingli<sup>1</sup>, Yan Yongjie<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Coal Gasification and Energy Chemical Engineering of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Tibetlotus Biology Engineering Co., Ltd., Shanghai 200237, China; 3. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, Guangdong 510650, China)

**Abstract:** Characterizations of coke precursor on Co/Mo/Ni bifunctional catalyst on bio-oil upgrading process in the CO atmosphere are analyzed with thermogravimetry, X-ray diffraction, infrared analysis, scanning electron microscopy and nuclear magnetic resonance. The results showed that the deposition of coke precursor on catalyst surface is mainly low-boiling point of saturated hydrocarbon compounds and the coke precursor of internal channels of deactivated catalyst is major aromatic hydrocarbon compounds. The coke precursor is in an amorphous state, which was highly dispersed on the catalyst surface or into the catalyst micropore. In addition, the catalyst deactivation mechanism is speculated that the small molecule aromatic compounds entered the internal channels of catalyst and formed macromolecular aromatic hydrocarbons by aromatization gradually, further condensed to form coke and obstructed the channels and cover the active center of the catalyst.

**Keywords:** coke precursor; bio-oil; CO atmosphere; catalyst