

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2021-0245

生物质热解利用中主要催化剂的研究进展

方书起^{1, 2, 3}, 王毓谦^{1, 3}, 李攀^{1, 2, 3}, 宋建德², 白净^{1, 2, 3}, 常春^{2, 3}

(¹ 郑州大学机械与动力工程学院, 河南 郑州 450001; ² 河南省生物基化学品绿色制造重点实验室, 河南 濮阳 457000; ³ 生物质炼制技术与装备河南省工程实验室, 河南 郑州 450001)

摘要: 催化热解目前逐渐成为生物质转化利用技术的主要研究方向, 相比常规热解, 催化热解可以对生物油进行有效提质并且定向产生高值化产品。本文通过对近年来新兴的催化剂进行综述, 包括分子筛类催化剂 (ZSM-5、HZSM-5、USY 等)、炭基催化剂、金属氧化物、白云石、整体式催化剂等, 了解了目前生物质热解利用中催化剂领域内的最新研究进展。文中指出, 良好的催化剂是保证反应顺利进展的关键, 不同催化剂定向产生的高值化产品也有所不同, 因此催化剂的正确选择对于生物油的提质起着重大作用。根据目前领域内所研究内容, 本文还对各类催化剂的优缺点、产物特性进行了详细比较, 并针对该技术现有问题提出了部分建议并进行展望, 为以后生物质热解领域催化剂的研究提供了重要的理论依据。

关键词: 生物质; 催化热解; 催化剂; 生物油

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2021) 09-5195-09

Research progress of main catalyst in biomass pyrolysis and utilization

FANG Shuqi^{1, 2, 3}, WANG Yuqian^{1, 3}, LI Pan^{1, 2, 3}, SONG Jiande², BAI Jing^{1, 2, 3}, CHANG Chun^{2, 3}

(¹ School of Mechanical and Power Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, Henan, China; ² Henan Key Laboratory of Green Manufacturing of Biobased Chemicals, Puyang 457000, Henan, China; ³ Engineering Laboratory of Henan Province for Biorefinery Technology and Equipment, Zhengzhou 450001, Henan, China)

Abstract: At present, catalytic pyrolysis has gradually become the main research direction of biomass conversion and utilization technology. Compared with conventional pyrolysis, catalytic pyrolysis could effectively improve the quality of bio-oil and produce high-value products. This paper reviews the new catalyst in recent years, including molecular sieve catalyst (ZSM-5, HZSM-5, USY, etc.), carbon-based catalysts, metal oxides, dolomite, monolithic catalysts, etc., and understands the latest research progress in the field of catalyst for biomass pyrolysis. The good catalyst is the key to ensure the smooth progress of the reaction, and the high-value products produced by different catalyst are also different, so the correct selection of catalyst plays an important role in the quality improvement of bio-oil. According to the current research content in the field, this paper also makes a detailed comparison of the advantages and disadvantages and product characteristics of all kinds of catalyst, and puts forward some suggestions and prospects for the existing problems of this technology. It provides an important theoretical basis for the

收稿日期: 2021-02-01; 修改稿日期: 2021-06-07。

基金项目: 国家自然科学基金 (52006200); 工业烟尘污染控制湖北省重点实验室 (江汉大学) 开放基金 (HBIK2019-04); 河南省杰出外籍科学家工作室项目 (GZS2018004)。

第一作者: 方书起 (1964—), 男, 教授, 研究方向为生物质资源化利用。E-mail: fangsq@zzu.edu.cn。

通信作者: 李攀, 副教授, 研究方向为生物质资源化利用。E-mail: lipanhust@163.com。

引用本文: 方书起, 王毓谦, 李攀, 等. 生物质热解利用中主要催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(9): 5195-5203.

Citation: FANG Shuqi, WANG Yuqian, LI Pan, et al. Research progress of main catalyst in biomass pyrolysis and utilization[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(9): 5195-5203.

future research of catalyst in the field of biomass pyrolysis.

Keywords: biomass; catalytic pyrolysis; catalyst; bio-oil

随着科技水平的提升, 对于能源的需求也随之增大。目前, 全世界各国的能源结构依旧以煤、石油、天然气等传统化石燃料为主, 其燃烧后的排放物不仅会导致严重的环境污染更会加剧生态系统的破坏^[1]。随着人们日益对化石燃料进行开采, 化石能源危机也开始显露, 寻找可再生能源成为全世界人民的必然选择。可再生能源作为近年来世界上增长最快的能源形式, 2018—2050年期间其全球消费量将以每年3%的速度增长^[2]。

在众多的可再生能源中, 生物质资源是唯一的碳基资源, 生物质是指来源于通过光合作用将太阳能转化为各类有机物的植物和其他农作物的总称, 2017年生物基材料以及生物质能源总体规模首次超过了1万亿美元^[3-4]。生物质热解是生物质高值化利用的一种重要方式, 是指在高温隔绝氧的条件下, 利用外界提供的能量将生物质的分子化学键打碎使其生成小分子的过程, 其最终产物是焦炭、气体以及生物油, 生物质热解类型如表1所示。由于生物质主要由半纤维素、纤维素和木质素组成, 不同的分解温度也会影响最后热解的产物^[5]。在225~350℃下半纤维素进行分解, 325~375℃下纤维素进行分解, 200~500℃下木质素进行分解, 其中半纤维素和纤维素在热解后形成挥发性物质, 木质素在热解后形成生物炭^[6]。在生物质热解高值化利用过程中, 生物油最值得关注, 因其具有良好的运输性和可燃性, 可用于火力发电厂、燃气轮机中的燃烧或者生产化学品、胶黏剂等, 具有较高的利用潜力^[7]。但生物油理化特性复杂, 为酸、醇、醛、酯、酮、酚和木质素衍生的低聚物等的混合物, 导致其具有高水分、高含氧量、腐蚀性、不稳定性以及高酸度、高黏度等缺点, 直接利用较为困难^[8-10]。

生物质直接热解产物因具有含氧量较高的缺

点, 因而无法直接进行利用。快速催化热解技术在直接热解的基础上通过加入催化剂对热解过程进行改善, 从而使挥发分成分发生改变, 以实现生物油组分的优化^[11]。许多研究证明, 热解过程中催化剂的存在可以促进生物油的脱氧, 提高生物油中碳氢化合物的含量, 该技术具有工艺简单、催化剂成本低、转化效率高等优点, 多次用于制备芳香烃及液体燃料^[12-14]。微波催化热解技术是近年来新兴的热解技术, 微波热解的基本原理是对催化剂或生物质原料的表面位点直接加热, 可以使其迅速达到指定温度, 从而获得活性发生催化反应^[15-16], 图1为微波催化热解的原理示意图。因此, 本文总结了近年来关于生物质热解催化剂的相关研究进展, 并以此提出结论并进行展望, 为以后催化热解制生物油或其他高值化产品提供一定的理论基础。

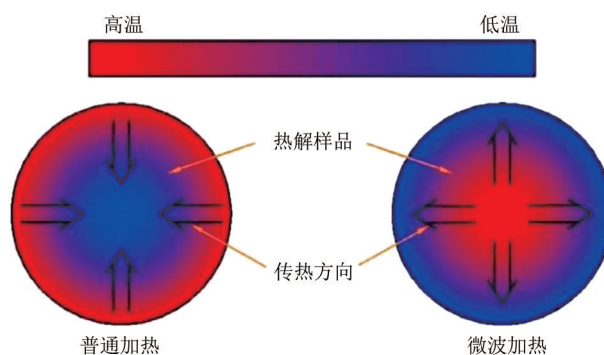


图1 微波催化加热原理图^[15]

一个理想的催化热解过程需要保证以下几点要求^[11, 17-18]: ①可以有效地降低低聚物的二次裂解过程, 从而达到降低生物油中大分子物质的含量, 以起到提升生物油的稳定性、降低黏度的作用; ②可以良好地脱除生物油中的氧, 酮是生物油不稳定性的原因, 醚和酯类会降低生物油的热值, 氮化物会造成环境问题, 因而生物油必须要进行脱氧; ③对

表1 生物质热解类型^[6]

工艺类型	停留时间	升温速率/℃·s ⁻¹	温度范围/℃	主要产物
慢速热解, 炭化	数小时~数天	很低	300~400	炭
慢速热解, 常规	5~30min	0.1~1	300~700	气、油、炭
快速热解, 快速	0.5~5s	10~200	500~800	油
快速热解, 闪速	<0.5s	>10 ³	550~1000	油、气
热解气化	0.5~10s	>10 ³	>800	气

于生物油中的酸性物质可以起到良好的抑制作用,从而达到降低生物油腐蚀性的目的;④降低生物油中的醛类物质,提升其化学安定性;⑤催化剂需要具有良好的使用稳定性,较长的使用周期。

在催化热解过程中,良好的催化剂是保证热解过程顺利进行的关键,其催化剂的选择对于生物油的提质和重整都起着重大的作用。因而众多科研工作者致力于催化剂种类的研发,以寻求使用周期长、生产成本低和使用效率高的绿色催化剂。目前,在热解领域中最常用的催化剂为分子筛、炭基催化剂、金属氧化物、白云石等^[19-20]。

1 分子筛催化剂

分子筛是催化热解领域中最常用的催化剂,可单独使用也经常与其他金属进行负载,改性分子筛兼顾了分子筛与金属的双重优点,大大提升了热解效率及热解产物的品质。目前,应用于生物质催化热解领域的分子筛催化剂主要有ZSM-5、HZSM-5、USY、MCM-41等^[21]。其中,ZSM-5分子筛具有独特的三维孔道结构,良好的热稳定性和水热稳定性,较强的耐酸和抗积炭性能,其优异的异构化、加氢还原以及择形催化功能使得生物油的性能大大提高(反应机理如图2所示),ZSM-5具有两种可调节的不同酸位(Brönsted酸位、Lewis酸位),不同硅铝比的ZSM-5催化剂酸性程度也有很大不同^[22-23]。加之价格低廉,ZSM-5成为了分子筛催化剂中最为常用的一种。目前,ZSM-5主要有4种改性路径^[24]:①金属氧化物负载;②构造多级孔道;③贵金属或非贵金属负载;④表面活性位点钝化。

1.1 ZSM-5分子筛

方书起等^[26]分别利用Fe、Zn对ZSM-5进行改

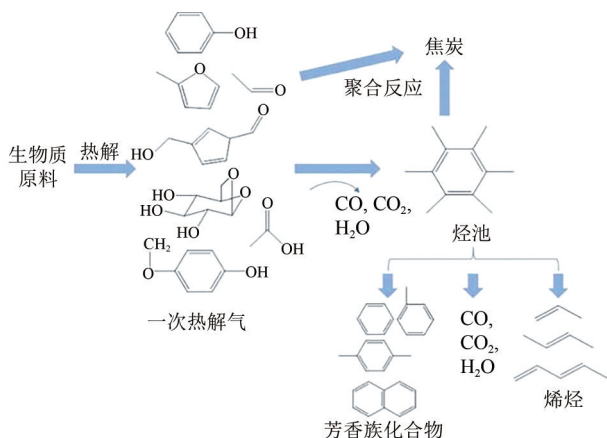


图2 ZSM-5催化生物质热解原理图^[25]

性并对木屑和花生壳进行非原位催化热解,发现Fe的负载有利于形成新的孔隙结构,且对酚类物质生成具有促进作用;经Zn/ZSM-5热解后的生物油芳烃产率最高,且Zn/ZSM-5对生物油中酸类物质的抑制作用优于Fe/ZSM-5。分子筛催化剂因其独特的孔道结构,在催化热解过程中可以显著提高生物油中芳烃的含量,这一点在Jae等^[27]的研究中得到了证实。Jae等^[27]考察了13种分子筛(ZSM-23、MCM-22、SSZ-20、ZSM-11、ZSM-5等)对葡萄糖转化为芳烃的影响,结果表明不同分子筛催化剂的孔径大小是芳烃生成的主导因素,过大的孔径造成分子筛的积炭失活,过小的孔径导致较多含氧化合物的生成。因ZSM-5和ZSM-11的孔道直径分布于0.52~0.59nm之间,最接近于芳烃的动力学直径,所以二者具有最高的芳烃产率和最少的积炭量。金属Ni具有较强的脱氢活性,向沸石分子筛中负载金属Ni可以促进含氧化合物和含氮化合物向芳香族物质进行转化,并对沸石催化剂的水热稳定性有一定的改善^[28]。Liu等^[29]利用Ni/Cr和Mo₂N对HZSM-5进行负载热解雪松,发现负载浓度为5%的Ni-Mo₂N的HZSM-5催化剂具有最高的芳香烃产率,且萘和甲基萘的产率分别降低到2.58%和0.70%。Huynh等^[30]用Cu、Co和Ni对HZSM-5改性,并以苯酚为模化物进行生物油加氢脱氧实验,结果表明Ni/HZSM-5对苯酚的加氢脱氧活性更强,加入Cu可提高Ni的还原性但对脱氧产物的转化率和选择性有所降低。石坤等^[31]利用P/Ni改性的HZSM-5对竹木进行微波热解,结果表明Ni可以有效提高催化剂的芳构化能力,获得较高的芳烃产量和较低的酮类产量,在热解温度为130℃,P负载2%、Ni负载2%时可以获得最高芳烃产率(32.38%),催化剂积炭量也有了明显的减少。众多实验结果均表明经Ni改性的分子筛催化剂对芳香烃的选择性明显提高,Ni改性可以促进氢离子迁移和碳正离子形成,生物油中的烃类物质经过碳正离子脱质子环化形成烯烃,进入分子筛中负载的金属活性位点进行脱氢形成芳烃族化合物,最终实现芳构化能力的增强^[32-33]。除负载Ni外,屈丹龙等^[34]利用水热法和浸渍法制备了5种不同的Mo/ZSM-5催化剂对含油污泥进行热解,发现浸渍法制备的MoO₃/ZSM-5催化剂芳烃产率最高。Sun等^[35]同样利用Mo负载ZSM-5对木屑进行热解,发现在600℃下,催化剂/生物质比为10的条件下,Mo/ZSM-5催化剂可以发挥出最大优势,对多环芳烃的选择性

最高且产率达到29.0mg/g。经文献总结^[34-37], 氧化钼具有良好裂解生物质、除氧的能力, 生物质在Mo的催化作用下分解生成中间产物, 并在ZSM-5分子筛上进一步环化和芳构化, Mo和ZSM-5之间的协同作用保证了芳烃的高选择性及产率。HISA等^[38]利用氢气预处理的Ga负载ZSM-5, 对松木进行非原位热解, 发现烯烃产率大幅上升, 芳烃产率略有降低, Ga以及还原环境对碳氢化合物的产生甚是重要, ZSM-5的强酸性有利于烯烃的偶联和环化形成芳香烃。表1总结了一部分ZSM-5即HZSM-5在催化热解中的应用情况。

1.2 其他类型分子筛催化剂

USY分子筛因其良好的酸性和水热稳定性, 常用于对热解焦油的改性优化。吴承辉等^[42]利用Co、Mg对USY进行负载, 发现Co、Mg的负载可以有效地调整分子筛中的B酸位和L酸位, 且5%Mg/USY具有最高的芳香烃选择性, 芳烃总产率增加了15%。Wei等^[43]利用硝酸、盐酸和草酸对USY分子筛进行水热处理, 发现经硝酸和盐酸浸渍的USY分子筛有利于褐煤热解挥发过程中的提质和轻芳烃的形成。Wang等^[44]利用USY热解丁苯橡胶制备高附加值苯系物, 发现催化剂类型对丁苯橡胶的催化降解起着重要的作用, 酸位含量高、比表面积大的USY沸石更适用于热解丁苯橡胶制得苯系物。以MCM-41为代表的介孔分子筛因具有较大的孔径和适中的酸性被广泛用于生物油的特定反应, 如苯酚的羟基化和烷基化、碳氢化合物的氧化和脱氧以及芳烃的加氢等^[45]。Xu等^[46]利用Ni-Al基氧化物对MCM-41进行负载, 并对柠檬草残渣进行热解, 在450℃的甲醇气氛下, 负载率为20%的MCM-41生物油产率最高, 且芳香族物质占其90%以上, 芳香烃为生物油总含量的60.08%。Shi等^[47]制备

Ni/MCM-41催化剂对生物质与塑料进行共热解, 发现Ni可以有效调节MCM-41的物化性能, 促进纤维素与塑料共热解过程中的协同效应, 负载量为25.1%时催化剂可以表现出最优性能。Ni的加入可优化MCM-41的物理结构, 对酸性进行调整, 随着金属活性位点的加入可以使芳烃及烯烃产率升高, 含氧化合物比例降低。近年来, 多级孔分子筛开始发展起来, 在微孔分子筛中引入介孔可得到多级孔分子筛, 多级孔分子筛由于兼备微介孔结构, 使得呋喃、酚类等初级裂解产物得以快速进出孔道, 对于分子间的传质性能有极大的改观, 在微孔中引入介孔对于分子筛的积炭也有极优的改善效果, 介孔的加入对于分子筛的酸性及稳定性会造成一定影响, 从而间接影响在反应过程中对芳烃及其他目标产物的选择性, 因此目前的研究主要集中在多级孔分子筛的结构优化^[48-50]。郑云武等^[51]利用K₂CO₃对HZSM-5处理制备多级孔催化剂, 发现其颗粒粒径更加均匀, 比表面积、孔容、介孔体积及孔径等随K₂CO₃浓度增大而增大, 当K₂CO₃浓度为0.5mol/L时催化剂性能最优。综上所述, 将ZSM-5、HZSM-5、USY、MCM-41以及多级孔分子筛优缺点进行总结, 如表2所示。

2 炭基催化剂

炭基催化剂是由生物炭或活性炭及其负载金属所构成的, 因其具有酸性、含氧官能团功能以及良好的孔隙结构, 炭基催化剂常被作为原位催化剂用于热解生物油的裂化转化和生物油品质的改善。其对生物油的转化主要与生物炭的孔径、比表面积和其中的矿物质含量有关, 炭基催化剂具有良好的抗硫和抗积炭的能力并且具有丰富的碱金属组分, 低廉的价格使其逐渐成为研究的重点^[54-58]。

表1 ZSM-5分子筛在催化热解中的应用

生物质原料	催化剂	主要产物及结果	参考文献
木屑	Fe/ZSM-5	酚类物质产率提升18.3%	[26]
雪松木	Ni-Mo ₂ N/HZSM-5	苯、甲苯和二甲苯的产率可分别提升到2.10%、3.94%和5.54%	[29]
竹木	P-Ni/ZSM-5	P负载量2.5%、Ni负载量为2.5%时, 芳烃产率可达32.38%、最高单环芳烃选择性可达82.13%	[31]
木屑	Mo/ZSM-5	多环芳烃的选择性最高且产率可达到29.0mg/g	[35]
松木	Ga/ZSM-5	烯烃和芳烃的总炭产率升高到37%	[38]
木屑	Fe/ZSM-5、Zn/ZSM-5、Ca/ZSM-5、Ce/ZSM-5、25%La/ZSM-5	主要产物为苯、甲苯以及二甲苯, 二甲苯产率最高, 可达到30%以上, 甲苯平均产率也可达到	[39]
竹木	HZSM-5	生物油收率达到49.1%, 且生物油的HHV可达27.97MJ/kg	[40]
玉米秸秆	ZSM-5、SBA-15	提高了酚类化合物的产率, 且降低了焦炭的生成	[41]

表2 不同类型分子筛优缺点的比较

分子筛类型	优点	缺点	产物特性	参考文献
ZSM-5	价格低廉 可与多种金属进行负载且效果不同	脱氧率较低 脱羧率较低 易结焦	生物油中酸、醇含量降低 烯烃、芳烃选择性提高 生物油产率显著提升	[26]
HZSM-5	高脱氧率 具有良好的芳构化能力	结焦严重	生物油含氧量和腐蚀性明显降低 生物油热值显著升高且较为稳定 生物油中芳烃和环烷烃含量增加	[52]
USY	良好的热稳定性 良好的异构化性能	孔道较狭窄易结焦 酸性较强	生物油中多环、极性和二环芳烃生成减少 热解油产率升高且品质较高 生物油中烯烃杂质明显减少	[11]
MCM-41	对单环芳烃的选择性高 比表面积大	热稳定性较差 易结焦	生物油热值明显提高 生物油产率稍有降低 生物油脱氧率提高 生物油 pH 稍有升高	[53]
多级孔分子筛	兼具微介孔结构，强化了传质效果 良好的择形选择性及水热稳定性	酸性中心分布不均匀 多级孔分子筛的最优化结构难以掌握	生物油得率上升 生物油中苯系化合物含量上升	[51]

杨晓霞等^[59]利用半焦及活性炭作为催化剂进行催化热解，发现均可以促进焦油提质且活性炭催化剂使用价值更高。牛永红等^[60]以松木热解炭为载体制备载 La 催化剂（流程如图 3 所示），发现其对焦油有良好的裂化作用，但在几次循环后，因金属团聚现象的出现导致催化剂活性降低。Guo 等^[54]利用 K、Fe、Cu 对稻壳炭进行负载并将其用于焦油催化重整，发现炭基催化剂的加入促进了多环芳烃向轻质焦油的转化，Fe、Cu 的负载有利于提高稻壳炭的比表面积和孔体积。为验证不同金属负载生物炭的催化性能，庞赞估等^[61]制备 Fe-炭基催化剂和 Ca-炭基催化剂，得出相同结论，最佳热解温度维持在 800℃，催化性能依次为 Ca-炭基催化剂>Fe-炭基催化剂>生物质炭>无催化剂。

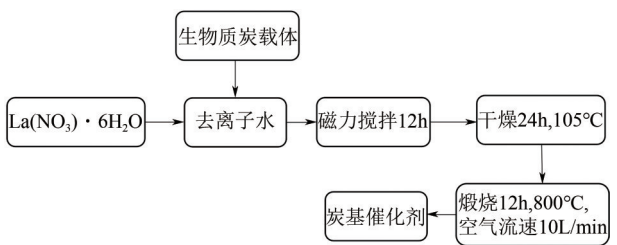


图3 载La炭基催化剂制备流程图^[54]

目前，在研究单一炭基催化剂的催化效果之外，还引入了微波耦合炭基催化剂进行热解，生物炭具有良好的吸波特性^[62]，微波热解可以促进合成气高产率且对生物油的提质也有重要作用^[63]。将炭基催化剂应用于微波场中可以充分发挥微波的优势，对提升加热速率和催化活性都有重要作用，微波辐射效应对炭基催化剂表面的活化可加强其催化

性能，反之生物炭在反应器中的形成可进一步促进微波的吸收，导致更高的温度和更快的反应速率。Shi 等^[64]利用炭基催化剂对纤维素生物质（松木、红木等）进行原位催化热解，发现微波效应的加入促进了热裂解和重整反应的发生，炭基催化剂的加入促进了脱水 and 还原反应的发生，反应原理图如图 4 所示。Dai 等^[65]制备纳米 Fe-炭基催化剂进行非原位产酚反应，苯酚的选择性可达到 91.07%，生物油总产率可达到 18706.6μg/mL，微波的高穿透率以及高升温速率促进了苯酚的高产率。

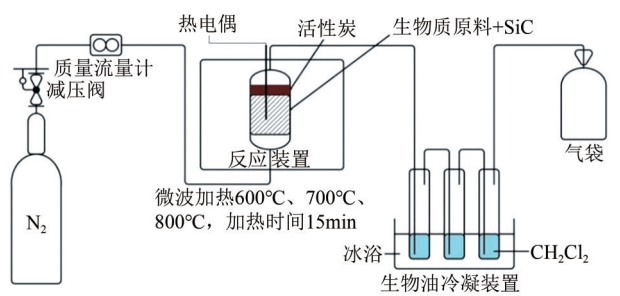


图4 Shi等利用炭基催化剂耦合微波效应制备生物油反应原理图^[64]

3 其他类型催化剂

除上述分子筛催化剂及炭基催化剂外，金属氧化物、白云石以及整体式催化剂都经常运用在催化热解中。金属氧化物如 CaO、ZnO、ZrO₂、CeO₂、TiO₂被广泛地用于生物质热解气的提质和提升生物油稳定性中，金属氧化物具有催化还原、多价态和酸性等特点对于含氧化合物有抑制作用，可以降低醛、酸和糖等物质的含量^[24, 66-67]。有研究发现，较

为常用的NiO、CaO、CuO和MgO在原位催化热解中应用得较多,在非原位催化热解中应用得较少^[15]。Zhang等^[68]利用金属氧化物(CoO、Cr₂O₃、CuO、Fe₂O₃等)作为催化剂对松木热解,发现钛和镍的氧化物能有效提升焦油产率,促进焦油中的醇、呋喃、酮、酚类组分的产生,钒基氧化物积炭率最高。Miskolczi等^[69]利用MnO₃对废旧塑料等有机垃圾进行热解,发现金属氧化物的强脱羧作用可使生物油中脂肪烃和芳烃的产率升高,且促进了热解气中氢的产生。双金属氧化物催化剂通常存在协同作用,与单金属相比,双金属氧化物催化剂的性能可以有较大的提高,并且双金属中金属的种类和比例的改变会对产品的产量和性能产生较大影响,第二活性金属的加入可以有效改善催化剂的电子结构和几何结构,因此通过添加第二活性金属,可以使双金属氧化物催化剂具有更高的活性和选择性^[19,70]。与分子筛、金属氧化物催化剂相比,白云石的催化性能相对较弱,但其不易结焦、价格便宜的优良性能也使其成为热解反应中催化剂的候选之一,在热解过程中它可以通过将较重有机物裂解成较轻的馏分,或从含氧化物中脱氧,来改善生物油的质量^[71-72]。牛永红等^[73]利用白云石对松木进行热解,通过Coats-Redfern法求解动力学参数,发现升温速率的提高和白云石的加入可以降低表观活化能,降低反应能耗,提升热解效率。在Kong等^[74]研究中,提出了整体式催化剂的概念,整体式催化剂是利用陶瓷、金属等载体将活性物质进行包覆,往往用于气相催化以及热解气提质中。整体式催化剂具有比表面积高、压降小且用量少等诸多优点,在原位催化中,高比表面积的整体式催化剂有助于分子间的传热传质,提升热解效率,另外整体式催化剂

的使用能够在较大程度上解决热解后催化剂与热解炭分离的问题^[20]。Zhou等^[20]首次以牛粪为热解原材料,以NiO-Al₂O₃为活性组分制备整体式催化剂,发现整体式催化剂的使用效果更为良好,且催化性能与整体式催化剂的比表面积呈正相关关系。

总结催化热解中几种常用的催化剂,以及这几种催化剂的优缺点及其产物特性,如表3所示。

4 结语

综上所述,催化热解逐渐成为生物质能源的主流研究方向,因而对热解中催化剂的研究也成为重点。本文对近些年来催化热解领域内的主流催化剂进行了总结,针对现阶段所遇到的困难提出了几点建议及展望。

(1)目前,在该领域内所使用的主流催化剂仍然是分子筛和炭基催化剂,负载金属可以使其兼备高比表面积和获得金属活性位点等优点。二者的失活与结焦关系密切,当超过一定的使用次数后,因金属的团聚现象也会出现严重的孔道堵塞。因此,对于二者而言,最佳金属负载量的确定以及如何处理催化剂的再生是目前需要关注的研究方向。

(2)目前有大量研究表明二次烧灼可以实现催化剂的再生,较高的温度可以明显减少积炭的含量。对于未来催化剂再生的研究可以大致遵循两个方向:改变催化剂的孔隙结构、研究出新型的连续反应再生系统。

(3)随着微波热解的不断发展以及人们对微波效应理解的不断加深,应该逐渐将微波热解与催化机制相结合,探究微波效应耦合催化效应的综合机理,从不同方向提升生物油的品质和其他高值化产品的质量。

表3 常用催化剂优缺点及其产物特性

催化剂类型	优点	缺点	产物特性
分子筛催化剂	价格低廉;具有规则的孔道结构;良好的芳构化能力;可与不同金属或其氧化物负载改性	催化剂与焦炭分离困难;结焦严重;重复利用率较低;改性金属最佳负载量难以掌握	生物油产率上升;生物油中酚类、芳烃含量明显上升;苯系化合物(BTXs)含量明显上升;生物油热值提高
炭基催化剂	原料易得,取材丰富;良好的孔隙结构;具有酸性和含氧官能团;具备抗硫、抗毒能力	易结焦失活;不同原料生成的炭基催化剂具有不同的特性,难以把握	对烃类和酚类化合物的选择性明显升高;纳米纤维素衍生的炭基催化剂氢气产率明显升高
金属氧化物	具有良好的催化还原性;具备酸性及多价态等特点;双金属氧化物具备协同效应	不同金属氧化物本身性质不同,催化机理不同;产物选择性较差	生物油中含氧量明显降低;生物油稳定性提升
白云石	不易结焦;价格低廉;可用于工业化规模;可降低反应能耗	催化性能较弱	生物油氧含量较低;对于生物油提质具有良好效果
整体式催化剂	比表面积高,压降小;用量少且催化效率高;催化剂易从固体残渣中分离出来	传热、传质效果不理想;在整体式催化剂横截面位置反应物分布不均匀	产气率明显上升;合成气纯度及热值明显上升

参考文献

- [1] 李明. 热解稻壳炭的高值化利用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
LI Ming. Research of high-value utilization of pyrolyzed rice husk[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2016.
- [2] Energy Information Administration and United States (2019). International energy outlook[EB/OL]. <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/>.
- [3] 余智涵, 苏世伟. 生物质能源产业发展研究动态与展望[J]. 中国林业经济, 2019(3): 5-7, 12.
YU Zhihan, SU Shiwei. Development trends and prospects of biomass energy industry[J]. China Forestry Economics, 2019(3): 5-7, 12.
- [4] ELLABBAN O, ABU-RUB H, DE BLAABJERG F. Renewable energy resources: current status, future prospects and their enabling technology[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014, 39: 748-764.
- [5] 胡二峰, 赵立欣, 吴娟, 等. 生物质热解影响因素及技术研究进展[J]. 农业工程学报, 2018, 34(14): 212-220.
HU Erfeng, ZHAO Lixin, WU Juan, et al. Research advance on influence factors and technologies of biomass pyrolysis[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(14): 212-220.
- [6] 骆仲决, 王树荣, 王琦. 生物质液化原理及技术应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 28-29.
LUO Zhongyang, WANG Shurong, WANG Qi. Biomass utilization for liquid fuel production[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013: 28-29.
- [7] BRIDGWATER A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading[J]. Biomass and Bioenergy, 2012, 38: 68-94.
- [8] PARK H J, JEON J K, SUH D J, et al. Catalytic vapor cracking for improvement of bio-oil quality[J]. Catalysis Surveys from Asia, 2011, 15(3): 161-180.
- [9] XIU S N, SHAHBAZI A. Bio-oil production and upgrading research: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(7): 4406-4414.
- [10] 王树荣, 骆仲决, 谭洪, 等. 生物质热解生物油特性的分析研究[J]. 工程热物理学报, 2004, 25(6): 1049-1052.
WANG Shurong, LUO Zhongyang, TAN Hong, et al. The analyses of characteristics of bio-oil produced from biomass by flash pyrolysis[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2004, 25(6): 1049-1052.
- [11] LIU C, WANG H, KARIM A M, et al. Catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass[J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(22): 7594-7623.
- [12] RAHMAN M M, LIU R H, CAI J M. Catalytic fast pyrolysis of biomass over zeolites for high quality bio-oil: a review[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 180: 32-46.
- [13] GALADIMA A, MURAZA O. *In situ* fast pyrolysis of biomass with zeolite catalysts for bioaromatics/gasoline production: a review[J]. Energy Conversion and Management, 2015, 105: 338-354.
- [14] WANG Y P, JIANG L, DAI L L, et al. Microwave-assisted catalytic co-pyrolysis of soybean straw and soapstock for bio-oil production using SiC ceramic foam catalyst[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 133: 76-81.
- [15] MORGAN H M, BU Q, LIANG J H, et al. A review of catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass for value-added fuel and chemicals[J]. Bioresource Technology, 2017, 230: 112-121.
- [16] 杨仲禹. 微波强化吸波材料吸-脱附/催化氧化气相甲苯研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
YANG Zhongyu. Studies on adsorption-desorption/catalytic oxidation of absorbing materials under microwave radiation for purification of toluene vapor[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.
- [17] 陆强. 生物质选择性热解液化的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010.
LU Qiang. Selective fast pyrolysis of biomass[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2010.
- [18] DING Y L, WANG H Q, XIANG M, et al. The effect of Ni-ZSM-5 catalysts on catalytic pyrolysis and hydro-pyrolysis of biomass[J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 790.
- [19] LI Q Y, FARAMARZI A, ZHANG S, et al. Progress in catalytic pyrolysis of municipal solid waste[J]. Energy Conversion and Management, 2020, 226: 113525.
- [20] ZHOU Y C, CHEN Z Z, GONG H J, et al. Study on the feasibility of using monolithic catalyst in the *in situ* catalytic biomass pyrolysis for syngas production[J]. Waste Management, 2021, 120: 10-15.
- [21] 李攀. 生物质催化热解制备高选择性芳香烃生物油的实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2016.
LI Pan. Experimental study on preparation of bio-oil with highly selective aromatics by catalytic pyrolysis of biomass[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016.
- [22] CHEN Y W, AANJANEYA K, ATREYA A. Catalytic pyrolysis of centimeter-scale pinewood particles to produce hydrocarbon fuels: the effect of catalyst temperature and regeneration[J]. Energy & Fuels, 2020, 34(2): 1977-1983.
- [23] SHARMA R K, BAKHSHI N N. Catalytic upgrading of biomass-derived oils to transportation fuels and chemicals[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1991, 69(5): 1071-1081.
- [24] 曾媛, 王允圃, 张淑梅, 等. 生物质微波热解制备液体燃料和化学品的研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(6): 3151-3162.
ZENG Yuan, WANG Yunpu, ZHANG Shumei, et al. Research progress in preparation of liquid fuels and chemicals by microwave pyrolysis of biomass[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(6): 3151-3162.
- [25] DAI L L, WANG Y P, LIU Y H, et al. A review on selective production of value-added chemicals *via* catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass[J]. Science of the Total Environment, 2020, 749: 142386.
- [26] 方书起, 石崇, 李攀, 等. Fe-Zn共改性ZSM-5催化作用下生物质快速热解特性研究[J]. 化工学报, 2020, 71(4): 1637-1645.
FANG Shuqi, SHI Chong, LI Pan, et al. Study on rapid pyrolysis characteristics of biomass catalyzed by Fe-Zn co-modified ZSM-5[J]. CIESC Journal, 2020, 71(4): 1637-1645.
- [27] JAE J, TOMPSETT G A, FOSTER A J, et al. Investigation into the shape selectivity of zeolite catalysts for biomass conversion[J]. Journal of Catalysis, 2011, 279(2): 257-268.
- [28] VALLE B, GAYUBO A G, AGUAYO A T, et al. Selective production of aromatics by crude bio-oil valorization with a nickel-modified HZSM-5 zeolite catalyst[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(3): 2060-2070.
- [29] LIU Q, WANG J Z, ZHOU J, et al. Promotion of monocyclic aromatics by catalytic fast pyrolysis of biomass with modified HZSM-5[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2021, 153: 104964.
- [30] HUYNH T M, ARMBRUSTER U, POHL M M, et al. Hydrodeoxygenation of phenol as a model compound for bio-oil on non-noble bimetallic nickel-based catalysts[J]. ChemCatChem, 2014, 6(7): 1940-1951.
- [31] 石坤, 仲兆平, 王佳, 等. 改性HZSM-5催化微波预处理竹木快速热解[J]. 化工进展, 2018, 37(6): 2175-2181.
SHI Kun, ZHONG Zhaoping, WANG Jia, et al. Catalytic fast pyrolysis of bamboo pretreated by microwave using modified HZSM-5 catalyst[J].

- Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(6): 2175–2181.
- [32] ABDULLAH T A, ZAIDI H A. Effect of ZnO and NiO modified HZSM-5 catalyst for ethanol conversion to hydrocarbons[J]. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 2016, 7(3): 151–155.
- [33] CHENG S Y, WEI L, ZHAO X H, et al. Directly catalytic upgrading bio-oil vapor produced by prairie cordgrass pyrolysis over Ni/HZSM-5 using a two stage reactor[J]. AIMS Energy, 2015, 3(2): 227–240.
- [34] 屈丹龙, 李毅. 含油污泥高值转化过程Mo基负载催化剂的研究[J]. 应用化工, 2021, 50(2): 383–387.
- QU Danlong, LI Yi. The preparation of Mo based catalysts for high value catalytic pyrolysis of oily sludge[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(2): 383–387.
- [35] SUN L Z, WANG Z B, CHEN L, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass into aromatic hydrocarbons over Mo-modified ZSM-5 catalysts[J]. Catalysts, 2020, 10(9): 1051.
- [36] PARK Y K, YOO M L, JIN S H, et al. Catalytic fast pyrolysis of waste pepper stems over HZSM-5[J]. Renewable Energy, 2015, 79: 20–27.
- [37] YANG Z X, KUMAR A, APBLET T A. Integration of biomass catalytic pyrolysis and methane aromatization over Mo/HZSM-5 catalysts[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2016, 120: 484–492.
- [38] IISA K, KIM Y, ORTON K A, et al. Ga/ZSM-5 catalyst improves hydrocarbon yields and increases alkene selectivity during catalytic fast pyrolysis of biomass with co-fed hydrogen[J]. Green Chemistry, 2020, 22(8): 2403–2418.
- [39] CHE Q F, YANG M J, WANG X H, et al. Influence of physicochemical properties of metal modified ZSM-5 catalyst on benzene, toluene and xylene production from biomass catalytic pyrolysis[J]. Bioresource Technology, 2019, 278: 248–254.
- [40] LY H V, PARK J W, KIM S S, et al. Catalytic pyrolysis of bamboo in a bubbling fluidized-bed reactor with two different catalysts: HZSM-5 and red mud for upgrading bio-oil[J]. Renewable Energy, 2020, 149: 1434–1445.
- [41] XUE X F, LIU Y W, WU L, et al. Catalytic fast pyrolysis of maize straw with a core-shell ZSM-5@SBA-15 catalyst for producing phenols and hydrocarbons[J]. Bioresource Technology, 2019, 289: 121691.
- [42] 吴承辉, 杜美利, 程序, 等. Co、Mg改性USY对树皮煤热解焦油产物分布的影响[J]. 现代化工, 2021, 41(1): 108–112.
- WU Chenghui, DU Meili, CHENG Xu, et al. Effects of Co and Mg modified USY on tar product distribution of bark coal pyrolysis[J]. Modern Chemical Industry, 2021, 41(1): 108–112.
- [43] WEI B Y, JIN L J, WANG D C, et al. Effect of different acid-leached USY zeolites on *in situ* catalytic upgrading of lignite tar[J]. Fuel, 2020, 266: 117089.
- [44] WANG J, JIANG J C, WANG X B, et al. Enhanced BTEX formation *via* catalytic fast pyrolysis of styrene-butadiene rubber: comparison of different catalysts[J]. Fuel, 2020, 278: 118322.
- [45] IMRAN A, BRAMER E A, SESHAN K, et al. An overview of catalysts in biomass pyrolysis for production of biofuels[J]. Biofuel Research Journal, 2018, 5(4): 872–885.
- [46] XU W, GAO L J, YANG H M, et al. Catalytic pyrolysis of distilled lemon grass over Ni-Al based oxides supported on MCM-41[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2020. DOI: 10.1080/15567036.2020.1814905.
- [47] SHI Y, LIU C, ZHUO J K, et al. Investigation of a Ni-modified MCM-41 catalyst for the reduction of oxygenates and carbon deposits during the co-pyrolysis of cellulose and polypropylene[J]. ACS Omega, 2020, 5(32): 20299–20310.
- [48] 赵锦波, 荀鑫, 陈皓, 等. 多级孔分子筛在生物质催化热裂解制备芳烃中的研究进展[J]. 生物加工过程, 2019, 17(4): 329–341.
- ZHAO Jinbo, GOU Xin, CHEN Hao, et al. Recent advances in aromatic production from biomass *via* catalytic fast pyrolysis over hierarchical zeolite[J]. Chinese Journal of Bioprocess Engineering, 2019, 17(4): 329–341.
- [49] JIA L Y, RAAD M, HAMIEH S, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass: superior selectivity of hierarchical zeolites to aromatics[J]. Green Chemistry, 2017, 19(22): 5442–5459.
- [50] QIAO K, SHI X, ZHOU F, et al. Catalytic fast pyrolysis of cellulose in a microreactor system using hierarchical ZSM-5 zeolites treated with various alkalis[J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 547: 274–282.
- [51] 郑云武, 杨晓琴, 沈华杰, 等. 改性微-介孔催化剂的制备及其催化生物质热解制备芳烃[J]. 农业工程学报, 2018, 34(20): 240–249.
- ZHENG Yunwu, YANG Xiaolin, SHEN Huajie, et al. Preparation of modified hierarchical HZSM-5 catalyst and its application on pyrolysis of biomass to enhance aromatics products[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2018, 34(20): 240–249.
- [52] HU C S, ZHANG H Y, XIAO R. Catalytic fast pyrolysis of biomass over core-shell HZSM-5@silicalite-1 in a bench-scale two-stage fluidized-bed/fixed-bed reactor[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2018, 136: 27–34.
- [53] 李小华, 胡超, 张小雷, 等. La改性MCM-41在线催化提质生物油研究[J]. 农业机械学报, 2018, 49(7): 296–302.
- LI Xiaohua, HU Chao, ZHANG Xiaolei, et al. *In-situ* catalytic online upgrading of bio-oil over La/MCM-41[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(7): 296–302.
- [54] GUO F Q, LI X L, LIU Y, et al. Catalytic cracking of biomass pyrolysis tar over char-supported catalysts[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 167: 81–90.
- [55] BHANDARI P N, KUMAR A, BELLMER D D, et al. Synthesis and evaluation of biochar-derived catalysts for removal of toluene (model tar) from biomass-generated producer gas[J]. Renewable Energy, 2014, 66: 346–353.
- [56] DAI L L, ZENG Z H, TIAN X J, et al. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of torrefied corn cob for phenol-rich bio-oil production over Fe modified bio-char catalyst[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2019, 143: 104691.
- [57] 董庆, 牛森森, 毕冬梅, 等. 微波辐照下活性炭载铁催化剂催化热解竹材特性研究[J]. 农业工程学报, 2019, 35(2): 235–241.
- DONG Qing, NIU Miaomiao, BI Dongmei, et al. Study on microwave pyrolysis properties of bamboo by using activated carbon-supported iron catalyst[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, 35(2): 235–241.
- [58] NHUCHHEN D R, AFZAL M T, DREISE T, et al. Characteristics of biochar and bio-oil produced from wood pellets pyrolysis using a bench scale fixed bed, microwave reactor[J]. Biomass and Bioenergy, 2018, 119: 293–303.
- [59] 杨晓霞, 汪自典, 付峰, 等. 炭基催化剂对煤热解油气品质的影响及机理[J]. 煤炭转化, 2019, 42(3): 10–17.
- YANG Xiaoxia, WANG Zidian, FU Feng, et al. Effects of carbon-based catalysts on quality of coal tar and gas and its mechanism[J]. Coal Conversion, 2019, 42(3): 10–17.
- [60] 牛永红, 张骏, 蔡尧尧, 等. 基于载La半焦基催化的松木热解试验[J]. 农业机械学报, 2021, 52(1): 286–293.
- NIU Yonghong, ZHANG Jun, CAI Yaoyao, et al. Experiment on pine pyrolysis based on semi-coke catalyzed by La[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2021, 52(1): 286–293.
- [61] 庞赞佶, 刘心明, 陈义胜, 等. 生物炭负载Ca和Fe催化玉米秸秆热解挥发分重整提高产气率[J]. 农业工程学报, 2019, 35(3): 211–217.

- PANG Yunji, LIU Xinming, CHEN Yisheng, et al. Catalytic reforming of volatiles in pyrolysis by using biomass carbon particle loading Ca and Fe and improving biogas yield[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, 35(3): 211–217.
- [62] LI J, DAI J J, LIU G Q, et al. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: a review[J]. Biomass and Bioenergy, 2016, 94: 228–244.
- [63] LUQUE R, MENÉNDEZ J A, ARENILLAS A, et al. Microwave-assisted pyrolysis of biomass feedstocks: the way forward? [J]. Energy Environ Sci, 2012, 5(2): 5481–5488.
- [64] SHI K Q, YAN J F, MENÉNDEZ J A, et al. Production of H₂-rich syngas from lignocellulosic biomass using microwave-assisted pyrolysis coupled with activated carbon enabled reforming[J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 8: 3.
- [65] DAI L L, ZENG Z H, YANG Q, et al. Synthesis of iron nanoparticles-based hydrochar catalyst for *ex-situ* catalytic microwave-assisted pyrolysis of lignocellulosic biomass to renewable phenols[J]. Fuel, 2020, 279: 118532.
- [66] 孟光范, 孙来芝, 陈雷, 等. 生物质催化热解技术研究进展[J]. 山东科学, 2016, 29(4): 50–54, 67.
MENG Guangfan, SUN Laizhi, CHEN Lei, et al. Research advances of biomass catalytic pyrolysis[J]. Shandong Science, 2016, 29(4): 50–54, 67.
- [67] BHOI P R, OUEDRAOGO A S, SOLOIU V, et al. Recent advances on catalysts for improving hydrocarbon compounds in bio-oil of biomass catalytic pyrolysis[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 121: 109676.
- [68] ZHANG C T, ZHANG L J, LI Q Y, et al. Catalytic pyrolysis of poplar wood over transition metal oxides: correlation of catalytic behaviors with physiochemical properties of the oxides[J]. Biomass and Bioenergy, 2019, 124: 125–141.
- [69] MISKOLCZI N, ATEŞ F, BORSODI N. Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part II: Contaminants, char and pyrolysis oil properties[J]. Bioresource Technology, 2013, 144: 370–379.
- [70] CAO Y L, ZHANG H P, LIU K K, et al. Biowaste-derived bimetallic Ru–MoO₃ catalyst for the direct hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(15): 12858–12866.
- [71] 毕冬梅, 张凯真, 易维明, 等. 白云石基多孔陶瓷负载 Al₂O₃ 催化生物质热解试验[J]. 农业机械学报, 2019, 50(10): 315–322.
BI Dongmei, ZHANG Kaizhen, YI Weiming, et al. Catalytic pyrolysis of biomass with porous ceramic loading aluminum oxide[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2019, 50(10): 315–322.
- [72] LY H V, LIM D H, SIM J W, et al. Catalytic pyrolysis of tulip tree (*Liriodendron*) in bubbling fluidized-bed reactor for upgrading bio-oil using dolomite catalyst[J]. Energy, 2018, 162: 564–575.
- [73] 牛永红, 吴会军, 王忠胜, 等. 白云石催化成型松木的热解动力学研究[J]. 应用化工, 2018, 47(2): 254–257, 267.
NIU Yonghong, WU Huijun, WANG Zhongsheng, et al. Research on pyrolysis dynamic of pine sawdust catalyzed by dolomite[J]. Applied Chemical Industry, 2018, 47(2): 254–257, 267.
- [74] KONG X L, QIU M H, WANG A R, et al. Influence of alumina binders on adhesion and cohesion during preparation of Cu–SAPO–34/monolith catalysts[J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2018, 15(6): 1490–1501.