

不同碱性添加剂和催化剂对稻草共溶剂液化的影响研究

佟婧怡, 袁兴中, 曾光明, 王立华, 李 辉, 程明杨, 杨 丹

(湖南大学环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082)

摘 要:以农业典型生物质(稻草)为原料, Na_2CO_3 、 K_2CO_3 和 FeHZSM-5 为液化催化剂, 考察了稻草在高温高压反应釜中的液化行为。实验重点考察了不同碱性物质与催化剂的添加对液化实验的影响, 添加 NaOH、KOH 和催化剂在共溶剂和纯水溶剂液化的液效果对比以及 NaOH、KOH 和催化剂的添加对共溶剂液化产物性质的影响。反应在 300 °C 下进行, 碱性物质和催化剂的添加量均为 1 g。结果表明, 碱性物质的添加能有效促进稻草在共溶剂中的液化反应, 其中添加 NaOH 的乙醇-水共溶剂液化效果最好, 使产物中油 1 相产率由 38.64% 提高到 53.27%, 转化率由 85.31% 提高到 90.54%。通过对产物 GC-MS 结果对比表明, NaOH 可以提高烷烃类物质在生物油中的比例, 催化剂 FeHZSM-5 可以促进芳香族化合物的生成。

关键词:混合溶剂; 生物油; 碱性添加剂; 催化剂

中图分类号: X712 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2009)08-1712-06

Influence of Alkalic Additive and Catalysts on Straw Liquefaction in Mixed Solvent

TONG Jing-yi, YUAN Xing-zhong, ZENG Guang-ming, WANG Li-hua, LI Hui, CHENG Ming-yang, YANG Dan

(College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Liquefaction of straw to produce bio-oil in mixed solvent (ethanol-water mixture) was carried out in a 1 000 mL autoclave at 573 K. In the present work, the alkalic additives were NaOH and KOH, while the catalysts were Na_2CO_3 , K_2CO_3 and Fe ion-exchanging HZSM-5 zeolite catalysts, respectively. The results showed that the bio-oil yield increased obviously by the addition of NaOH. In the NaOH run, the bio-oil yield was enhanced from 38.64% to 53.27%, and the conversion of the liquefaction was increased from 85.31% to 90.54%. The hydrothermal liquefaction of straw was studied with the same alkalic additives and catalysts in the mixed solvent liquefaction. Comparing the research results of the two different reaction systems (mixed solvent system and hydrothermal liquefaction system), it indicated that alkalic additives and catalysts were more effective in the mixed solvent system. With the addition of NaOH, the yield of oil 1 in mixed solvent system and hydrothermal liquefaction system was improved by 14.63 % and 2.476%, respectively. The bio-oils were analyzed with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), and the results indicated that the component characterization of bio-oil was largely depended on catalyst. The amount of hydrocarbon was enhanced in the NaOH run, while amount of aromatic compounds was increased in FeHZSM-5 run.

Keywords: mixed solvent; bio-oil; alkalic additive; catalyst

生物质能是地球上储量最为丰富的能源之一, 其作为一种含碳能源并且具有可再生性受到越来越广泛的关注。

生物质能可以通过化学或生物方法转化为一类能源产品, 如液体、固体、气体燃料^[1-3]及化学品^[4], 并且可以转化成热能或电能。

随着生物质热化学转化方法的发展, 使用临界流体对生物质进行液化已经成为国内外研究的焦点。这主要是因为临界流体与常压下流体的性质相比存在很大的优势, 流体的电解质强度和离子积随着温度和压力的增加变化明显, 在高温高压下可形成压缩性高密度流体。这种流体兼具气体和液体的性质, 扩散系数高, 粘度低, 并且溶解性和传质性都很好, 可以与大多数有机物和气体互溶形成均相的反应环境^[5]。利用临界流体对生物质进行液化, 可将生物质资源转化为液体燃料或有用的化工产品, 同时临界流体液化反应可以在相对低温的条件下进行, 有效地减少能源的消耗。

收稿日期: 2008-11-29

基金项目: 教育部科学研究重点项目 (108100)

作者简介: 佟婧怡 (1981—), 女, 北京人, 在读博士, 主要从事固体废物资源化的研究。E-mail: tongjingyi.hnue@yahoo.com.cn

通讯作者: 袁兴中 E-mail: yxz@hnu.cn

稻草在亚/超临界水热化学液化条件下产生的生物油为粘稠固体,为产物分离步骤带来了许多麻烦,然而在实验体系中添加有机溶剂,如乙醇、丙酮、二氧六环等,不仅可以减少产物处理的麻烦而且可以提高生物油的产率。

在生物质纯水液化的过程中催化剂的添加是促进目标产物产率提高的有效手段。近年来国内外在纯水溶剂液化生物质研究中对催化剂研究较多,如金属氧化物(ZrO_2)、碱(NaOH)、金属(Ni 、 Pt)等催化剂都得到了应用,但将催化剂以及碱性添加剂应用于混合溶剂的生物质液化的研究鲜有报道。本实验选取 NaOH 、 KOH 为碱性添加剂以及 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 和自行制备的负载型分子筛为催化剂,碱和碱金属、碱土金属类盐催化剂在单纯以水为溶剂的生物质催化液化制取生物油的反应中得到了广泛的应用,使用催化剂液化木屑并研究了反应压力、温度、停留时间和催化剂的添加量的影响^[6-9];而分子筛催化剂是目前生物油精制领域应用比较广泛的一种催化剂,这种催化剂具有选择性裂化、芳构化、异构化和烷基化等性能,负载活性组分后可用于催化裂解长链石蜡以及选择性制备丙烯、丁烯和芳环物质^[10-15]。

本实验以稻草为原料,选用常见溶剂乙醇与水混合作为反应溶剂进行液化实验。考虑到碱性添加剂和催化剂的添加可以进一步提高生物油的产量和生物油的质量,实验中选取 KOH 、 NaOH 为碱性添加剂,选取 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 以及自行制备的负载型分子筛 Fe-HZSM-5 为反应催化剂,以不同碱性添加剂和催化剂对稻草在混合溶剂中液化的影响进行研究,考察添加催化剂对油产物产率的影响,并对催化液化产物进行对比分析。

1 材料与方法

1.1 原料及试剂

实验选取农业废物稻草作为实验原料,稻草采自长沙市近郊,经粉碎机粉碎后过筛取30~120目部分,筛后粉末在烘箱中105℃干燥12h后置于干燥器中备用。实验中所用的试剂均为分析纯。

1.2 FeHZSM-5 催化剂的制备

FeHZSM-5 催化剂采用分步离子交换法制备。在一定量的 HZSM-5 粉末(HZSM-5 分子筛为南开大学催化剂厂生产的 NKF-5 沸石分子筛固体粉末,硅铝比约为25,孔径为5Å)中加入适量 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液,于80℃恒温搅拌交换2h后用去离

子水洗涤,在120℃烘干,最后在500℃焙烧3h,得到一次交换产物。把得到的一次交换产物再经过上述操作步骤得到两次交换的样品,即为实验中使用的 FeHZSM-5 催化剂。

1.3 实验仪器

GSHA型间歇式磁力搅拌高压反应釜,容积1000 mL,产自山东威海鑫泰化工仪器厂;Polaris Q型气相色谱-质谱联用仪,产自美国Finnigan公司,色谱柱为DB-1(30 m×0.25 mm,0.25 μm),载气为He。

1.4 实验过程

实验在容积为1 L的间歇式高温高压反应釜中进行,反应釜由釜体、磁力搅拌装置、控制器3部分组成,反应的温度和转速均可通过控制器控制。将20 g稻草与150 mL去离子水混合,充分搅拌使其混合均匀,静置12 h使稻草充分溶胀。溶胀后的稻草与150 mL无水乙醇以及碱性添加剂或催化剂同时加入反应釜中,调解控制器,开始进行反应,待反应釜温度升高至300℃后停止加热,结束反应并通入冷凝水,使反应釜快速冷却至室温。

1.5 产物分离和分析方法

待反应釜温度降至室温后,打开放气阀排出气体,并取出反应釜中全部产物。通过抽滤对产物进行固液分离,分离出的液体经旋转蒸发去除溶剂,所收集到的深褐色粘稠油状物质为油1相。抽滤所得固体用四氢呋喃洗涤后再次进行抽滤,四氢呋喃溶液经旋转蒸发得到油2相。不溶于四氢呋喃的组分于105℃下干燥24 h即为残渣相。

各种产物的产率由下式计算:

$$\text{油1相产率} = \text{油1相质量} / 20\text{ g 原料} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{油2相产率} = \text{油2相质量} / 20\text{ g 原料} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{总油产率} = (\text{油1} + \text{油2}) / 20\text{ g 原料} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{渣产率} = \text{残渣的质量} / 20\text{ g 原料} \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{转化率} = 100\% - \text{渣产率} \quad (5)$$

2 结果与讨论

2.1 不同碱性添加剂对稻草液化的影响

图1为 KOH 、 NaOH 两种碱性添加剂条件下,稻草在300℃高温高压液化的实验结果与 KOH 、 NaOH 碱性水溶液下液化结果对比。如图所示, NaOH 添加的乙醇-水共液化反应使得液化反应产率明显增高,在其作用下,生物油产量由38.64%提高到53.27%,提高了14.63%,转化率由85.31%提高到90.54%,提高了5.23%。另外 NaOH 的添加使得两种反应条件下油1

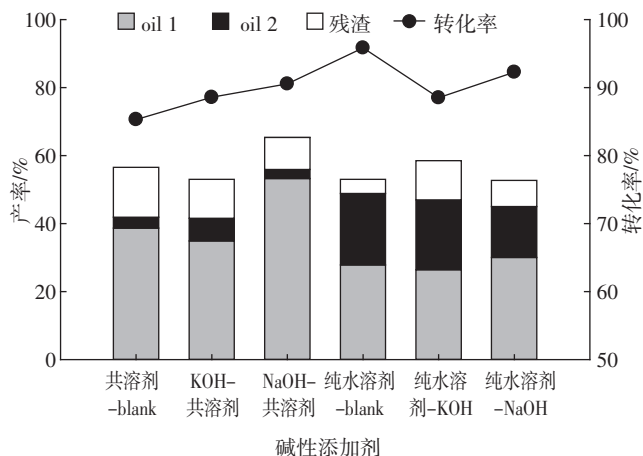


图1 KOH、NaOH对稻草混合溶剂液化以及稻草纯水液化的影响
Figure 1 Effects of KOH, NaOH on yield of straw mixed-solvent liquefaction and hydrothermal liquefaction

相的产率均得到了不同程度的提高,NaOH催化时水热法条件下产率提高了2.476%,共溶剂条件下产率提高了14.63%。稻草的主要组成物质为:纤维素、半纤维素和木质素。NaOH的作用可以使纤维素和半纤维素的分解速度提高,生物油主要来自于纤维素、半纤维素和木质素的分解产物以及分解过程中生成的小分子物质的再聚合,所以在NaOH的作用下生物油的产率得到了提高。

使用KOH为碱性添加剂的乙醇-水共溶剂稻草液化反应,无论是在乙醇-水共溶剂条件下还是单纯水热法液化的条件下,油1相的产率都没有得到提高。碱性添加剂KOH辅助共溶剂液化时,油1相产率比空白实验下降,但转化率仍然得到了提高。同时其对油2相的产率提高促进效果比较明显,油2的产率从3.203%提高到6.592%。但是在KOH催化水热法液化时,油1相和油2相产率都没有明显的提高,而且实验转化率有所下降。通过这些数据可以看出,在水热法液化中KOH催化反应转化率低说明此种催化剂并不能对生物质液化起到很好的催化效果;在共溶剂液化时,KOH作用下油1相产量有所下降,但这一现象并不是由于KOH对稻草分解产生了阻碍,相反的反应残渣率的减少,转化率提高证明了与不添加KOH的乙醇-水共溶剂液化反应相比,KOH的添加更能促进稻草的分解。KOH为碱性添加剂的乙醇-水共溶剂稻草液化反应油2产率增加,是因为在KOH的促进下稻草分解产生的油1相进一步发生了聚合反应生成了以大分子物质为主的油2相。同时,在KOH的促进下,随着反应的剧烈进行反应油1、油2

相产物和反应残渣都有可能进一步分解而产生 CO_2 、 CO 、 H_2 等气体。KOH的添加不仅可以促进稻草的分解,抑制反应残渣的生成,还可以促进小分子有机物的再聚合以及反应残渣进一步分解成气体物质。由此可以看出KOH在共溶剂液化中更能有效地发挥作用,促进油2相的生成。

2.2 盐类催化剂与分子筛催化剂对稻草共溶剂液化的影响

图2为添加 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、FeHZSM-5催化剂条件下,稻草在300℃乙醇-水混合溶剂液化条件下催化液化的实验结果,以及添加 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、FeHZSM-5催化剂作用下300℃,纯水溶剂液化结果。如图所示催化剂的添加使共溶剂液化反应总油产率增加,渣产率减少,转化率提高。实验选取的3种催化剂都使得油1相产率提高,3种催化剂都可以不同程度提高稻草液化的转化率。在共溶剂反应条件下其中 Na_2CO_3 催化效果最为明显,油1相产率由38.64%提高到50.84%。催化剂对稻草共溶剂液化产生油1相的影响效果排序为: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{FeHZSM-5}$,在纯水作溶剂的情况下,催化剂对油1产率影响的催化效果排序为: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{FeHZSM-5}$,对比发现,与以共溶剂作为反应溶剂的液化实验表现出的催化效果相同。 K_2CO_3 作催化剂时,在两种反应条件下对于油1相的催化效果在共溶剂液化时均得到了不同程度的提高, K_2CO_3 催化在水热法条件下产率提高了5.117%,共溶剂条件下产率提高了7.685%。

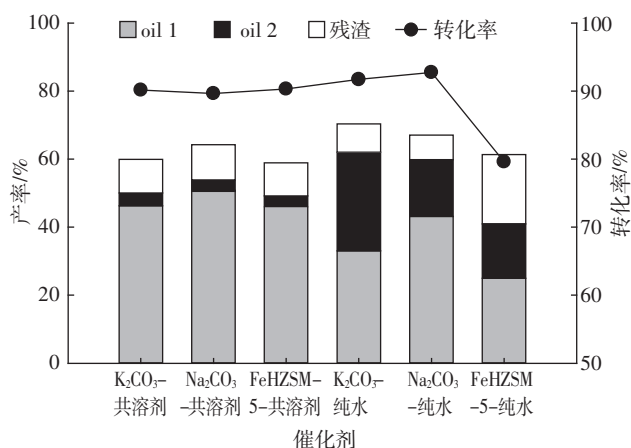


图2 不同种催化剂对稻草共溶剂液化以及水热法液化的影响
Figure 2 Effect of different catalyst on yield of straw mixed-solvent liquefaction and hydrothermal liquefaction

而FeHZSM-5的催化性能主要是因为其在液化过程中分子筛特殊的孔结构和表面酸位能及时传质及

加速 H 转移,有效促进水解和裂解的进行(油 1 相生成的主要途径)及抑制小分子物质的再聚合(油 2 相和残渣相生成的主要途径)。另外,离子交换后活性金属组分高度分散于分子筛表面,使分子筛的表面酸性发生改变,从而使催化效果进一步增强。FeHZSM-5 催化剂在水热法条件下没有显示出很好的催化效果,稻草在此种催化剂作用下不能得到完全的分解,但是在共溶剂条件下此种催化剂表现出良好的催化效果,油 1 相产量提高,转化率提高。

综上所述,在共溶剂条件下催化剂能更好地发挥催化作用。产生这一现象的原因是,相同的反应温度,在混合溶液体系中反应系统更接近于临界体系。李辉等^[10]采用化工流程拟软件 CHEMCAD 来计算混合溶剂的临界参数(T_c 和 P_c),此方法可以进一步提高计算的准确性,计算结果显示在乙醇与水的体积比为 1:1 溶液体系的临界参数为 $T_c=587.12\text{ K}$, $P_c=11.67\text{ MPa}$,而水的临界参数为 $T_{c\text{水}}=674.3\text{ K}$, $P_{c\text{水}}=22.1\text{ MPa}$,可以看出在相同的反应温度下混合溶剂体系更接近临界状态。溶剂体系越接近临界状态时,溶剂的溶解能力和传质特性就越好。溶剂良好的溶解性能和传质特性使得稻草在混合溶剂作用下更加快速的分解,分解反应进行的更加彻底,在此基础上添加催化剂就能够更好地发挥催化剂的催化作用,从而提高生物油的产量和热解反应的转化率。

2.3 不同催化剂催化条件下产生生物油组成对比

NaOH、KOH 和催化剂的添加不仅可以促进液化反应生物油产量的提高,更重要的是可以同时生物油的化学组成产生影响。生物油化学成分复杂含氧量高,这些性质并不利于生物油的直接利用,往往需要特殊的精致过程才能对其利用,通过在反应过程直接添加催化剂可以起到一定的精致作用,尤其是在石油精致领域经常使用到的分子筛催化剂,可以通过选择性催化达到精制生物油的作用。在本研究中选用的 Fe 负载型分子筛催化剂,是通过实验证明的在纯水溶剂催化液化反应时催化效果最好的催化剂之一。

表 1 为未添加催化剂、添加 NaOH 和添加催化剂 FeHZSM-5 的混合溶剂条件下油 1 相通过 GC-MS 进行检测所得结果。生物油的成分是利用 NIST 谱库检索各峰的质谱,根据各类化合物的质谱裂解规律,对检索结果进行人工核对而得到的。

表 1 根据生物油在气相色谱中的出峰时间排列,并列出了生物油主要物质的名称和通过面积归一法计算出的百分含量。由表 1 可知,生物油的组成比较

复杂,含有酚、醛、酮、羧酸、烃类等多种化合物以及它们的衍生物,碳原子数分布为 8~38,相对分子量分布为 138~618。

如表 1 所示,空白实验产生的油 1 相与添加 NaOH 和 FeHZSM-5 催化剂的两组实验相比,成分比较复杂,主要含有羟基、羧基、羰基和醛基的芳香族化合物,生物油含氧量较高,其中十八酸(Octadecanoic acid)含量最高为 16.36%。在添加 NaOH 时,生物油的组成物质种类与未添加催化剂的空白实验相比有所减少,芳香族物质减少,十八酸(Octadecanoic acid)含量为 12.95%,长链物质增加,生成了二十二烷(Docosane)、三十二烷(Dotriacontane)、3-乙基十八烷(3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-octadecane)和十七烷(9-hexyl-heptadecane),这些烷烃类物质总含量为 14.25%。这是因为 NaOH 的添加能够使得由木质素分解生成的芳香族物质溶出,从而提高了生物油中烷烃类物质的含量。添加自制催化剂 FeHZSM-5 时芳香族化合物总含量为 25.06%、烷烃类 11.36%,另外醇、酸、酯、酮的含量分别为 2.22%、10.38%、2.56%和 3.9%。添加催化剂 FeHZSM-5 产生的生物油碳原子数分布为 10~26,与另外两个反应所得生物油相比碳原子数较低,其中 1-(4-羟基-3,5-甲氧基苯基)-乙酮(1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone)的含量最高为 16.22%。与空白样相比芳香族化合物的总含量为 24.88%比空白样的 15.91%有所增加,而十八酸(Octadecanoic acid)含量有所下降为 10.83%,烷烃类物质的含量为 11.36%。此现象充分说明改性分子筛的催化活性受催化剂的表面酸位和比表面积等性质的影响,此类催化剂的催化性具有选择性,可以对反应物进行择形芳构化,提高了芳香族化合物的比例。A. Sanıoğlu 等^[17]在实验中也发现 MoHZSM-5 催化剂可择形芳构化甲烷,由此可见,在生物质的液化过程中,改性催化剂的加入是选择性获得产物的有效方法。

3 结语

(1)在 NaOH 添加的乙醇-水共溶剂液化,以及催化剂 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、FeHZSM-5 添加的共溶剂液化实验中都表现出良好的液化效果,使得液化反应液化产率得到明显提高,残渣产率下降,转化率提高。NaOH 的添加液化效果提高最为明显,在其作用下,生物油产量提高了 14.63%,转化率提高了 5.23%。催化剂对稻草液化产生油 1 相的影响效果排序为: $\text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{FeHZSM-5}$ 。

表 1 不同反应条件下油 1 相 GC-MS 分析结果

Table 1 Identification of compounds in bio-oil by GC MS analysis at non-catalyst, NaOH and FeHZSM-5 catalyst

序号	出峰 时间	化合物名称	含量/%		
			空白	添加 NaOH	FeHZSM-5 催化
1	10.81	C ₁₁ H ₁₆ O ₂ 2(3H)-Naphthalenone, 4,4a,5,6,7,8-hexahydro-1-methoxy-		2.63	
2	12.68	C ₁₂ H ₁₆ O ₃ 2-Allyl-3,6-dimethoxybenzyl alcohol		0.71	0.5
3	12.82	C ₁₁ H ₁₆ O ₃ 1-(2,5-Dimethoxyphenyl)-propanol	2.55		
4	14.51	C ₁₄ H ₁₈ O ₄ Phenacetic acid, 2,3,5,à-pentamethyl-6-carboxy-			1.15
5	14.58	C ₁₁ H ₁₄ O ₃ Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-	0.56		
6	14.69	C ₃₂ H ₆₆ Dotriacontane		0.76	
7	15.21	C ₁₀ H ₁₂ O ₄ Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-	3.82	2.64	16.22
8	16.30	C ₃₂ H ₆₆ Dotriacontane		2.31	
9	16.82	C ₁₈ H ₃₆ O Oleyl Alcohol		3.30	2.22
10	16.85	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ Ethanol, 2-(9-octadecenyl)-, (Z)-	3.70		
11	17.61	C ₃₄ H ₆₄ O ₂ 9-Hexadecenoic acid, 9-octadecenyl ester, (Z,Z)-		1.83	
12	17.72	C ₂₆ H ₅₄ Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-		3.19	2.31
13	17.74	C ₁₇ H ₃₂ O ₂ 7-Methyl-Z-tetradecen-1-ol acetate	2.17		
14	18.21	C ₁₆ H ₂₂ O ₄ Dibutyl phthalate			1.65
15	18.88	C ₁₈ H ₃₆ O ₂ Octadecanoic acid	16.36	12.95	10.38
16	19.05	C ₂₂ H ₄₆ Docosane	1.73	1.79	
17	20.22	C ₂₃ H ₄₈ Heptadecane, 9-hexyl-		3.39	2.16
18	20.93	C ₂₀ H ₃₆ O ₂ Linoleic acid ethyl ester	3.60	3.18	3.9
19	21.29	C ₂₀ H ₄₀ O ₂ Heptadecanoic acid, 15-methyl-, ethyl ester	5.04		2.65
20	21.46	C ₂₆ H ₅₄ Octadecane, 3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-		3.53	
21	21.48	C ₂₈ H ₄₂ O Anthiaergosta-5,7,9-trien-3-one	1.92		
22	22.94	C ₁₉ H ₄₀ 2-methyl-Octadecane			2.8
23	22.99	C ₂₂ H ₄₆ Docosane	2.72		
24	24.58	C ₂₂ H ₃₀ O ₃ 18-3-Epoxyandrosta-5,7-dien-17-one, 4,4-dimethyl-3à-methoxy- (10à,13à)	3.35		
25	24.73	C ₃₂ H ₆₆ O 1-Dotriacontanol	2.09		
26	24.84	C ₂₃ H ₄₈ Heptadecane, 9-hexyl-			2.3
27	24.86	C ₂₈ H ₄₂ O ₂ Cyclopentan-3-one[c]anthracene, 4-hydroxy-8,9,10,11,15,16,17,18-		2.49	
28	27.14	C ₂₀ H ₄₂ O 1-Eicosanol	1.49		
29	27.34	C ₂₉ H ₆₀ Nonacosane	1.50		1.83
30	29.98	C ₂₁ H ₂₀ O ₆ Phenanthrenequinone, 1,4,8-trihydroxy-2-methyl-3-(4-methylvaleryl)-			1.78
31	30.06	C ₂₄ H ₄₈ O ₂ Tricosanoic acid, methyl ester	2.08	1.22	
32	30.29	C ₂₆ H ₅₂ 1-Hexacosene	0.73		
33	30.56	C ₂₆ H ₅₂ O ₂ Pentacosanoic acid, methyl ester		0.89	
34	34.08	C ₂₀ H ₁₄ O ₈ Bikaverin			0.94
35	39.62	C ₂₆ H ₅₂ O ₂ Pentacosanoic acid, methyl ester	2.60		2.4

(2)通过与纯水溶剂条件下的催化液化反应进行对比发现,在共溶剂和纯水溶剂条件下催化剂都可以发挥良好的催化效果,而在共溶剂条件下催化剂的催化效果更加明显。这是因为共溶剂反应体系更接近临界状态,因此溶剂的溶解能力和传质特性就更好。溶剂良好的溶解性能和传质特性使得稻草在混合溶剂作用下更加快速的分解,分解反应进行的更加彻底,在此基础上添加催化剂就能够更好地发挥催化剂

的催化作用,从而提高生物油的产量和热解反应的转化率。

(3)通过对产物油进行 GC-MS 分析发现催化剂的添加不仅可以提高生物油的产量,而且可以改变生物油的性质,这使得生物油精制并从中提取高附加值化学品成为可能,减轻化工行业对石油、煤炭等传统能源的依赖。其中 NaOH 的添加有利于提高烷烃类物质在生物油中的比例,FeHZSM-5 的添加有助于芳香

族化合物的生成。

参考文献:

- [1] Yuan X Z, Li H, Zeng G M, et al. Sub- and supercritical liquefaction of rice straw in the presence of ethanol water and 2 propanol water mixture[J]. *Energy*, 2007, 32: 2081–2088.
- [2] Yuan Xingzhong, Xie Wen, Zeng Guangming, et al. Influence of catalyst on the yields and properties of products from biomass liquefaction in subcritical water[J]. *Int J Biotechnology*, 2008, 10: 35–44.
- [3] Lu Y J, Guo L J, Ji C M, et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A parametric study[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31: 822–831.
- [4] Armando T Quitain, Nobuaki Sato, Hiroyuki Daimon, et al. Qualitative investigation on hydrothermal treatment of hinoki (*chamaecyparis obtusa*) bark for production of useful chemicals[J]. *J Agric Food Chem*, 2003, 51: 7926–7929.
- [5] Tim Rogalinski, Kaiyue Liu, Tobias Albrecht, et al. Hydrolysis kinetics of biopolymers in subcritical water[J]. *J of Supercritical Fluids*, 2008, 46: 335–341.
- [6] Ogi T, Yokoyama S, Koguchi K. Direct liquefaction of wood by catalyst. Part I. Effect of pressure, temperature, holding time and wood/catalyst/water ratio on oil yield[J]. *Sekiyu Gakkaishi*, 1985, 28(3): 239–245.
- [7] Selhan Karagöz, Thallada Bhaskar, Akinori Muto, et al. Low-temperature catalytic hydrothermal treatment of wood biomass: analysis of liquid products[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 108: 127–137.
- [8] Selhan Karagöz, Thallada Bhaskar, Akinori Muto, et al. Hydrothermal upgrading of biomass: Effect of K_2CO_3 concentration and biomass/water ratio on products distribution[J]. *Bioresource Technology*, 2006, 97: 90–98.
- [9] Fang Z, Minowa T, Smith R L, et al. Liquefaction and gasification of cellulose with Na_2CO_3 and Ni in subcritical water at 350 °C[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43, 2454–2463.
- [10] 张宝香, 李永泰. ZSM-5 分子筛在炼油工业中的应用[J]. *工业催化*, 2006, 14(8): 23–26.
- ZHANG Bao-xiang, LI Yong-tai. Application of ZSM-5 zeolites in oil refining[J]. *Industrial Catalysis*, 2006, 14(8): 23–26.
- [11] Lappas A A, Samolada M C, Iatridis D K, et al. Biomass pyrolysis in a circulating fluid bed reactor for the production of fuels and chemicals[J]. *Fuel*, 2002, 81: 2087–2095.
- [12] Mastral J F, Berrueto C, Gea M, et al. Catalytic degradation of high density polyethylene over nanocrystalline HZSM-5 zeolite[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91: 3330–3338.
- [13] Zhao Guoliang, Teng Jiawei, Xie Zaiku, et al. Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C4-olefin cracking reactions to produce propylene[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 248: 29–37.
- [14] Lu Jiangyin, Zhao Zhen, Xu Chunming, et al. FeHZSM-5 molecular sieves—Highly active catalysts for catalytic cracking of isobutane to produce ethylene and propylene[J]. *Catalysis Communications*, 2006, 7: 199–203.
- [15] Chen Lidong, Wang Xiangsheng, Guo Hongchen, et al. Hydroconversion of n-octane over nanoscale HZSM-5 zeolites promoted by 12-molybdo Phosphoric acid and Ni[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8: 416–423.
- [16] 李 辉, 袁兴中, 曾光明, 等. 混合溶剂对稻草亚/超临界液化行为影响初探[J]. *农业工程学报*, 2008, 24(5): 200–203.
- LI Hui, YUAN Xing-zhong, ZENG Guang-ming, et al. Effect of mixed solvent on the sub- and supercritical liquefaction of agricultural waste[J]. *Transactions of the CSAE*, 2008, 24(5): 200–203.
- [17] Alper Sarıoğlu, Ömer Tunç Savatçı, et al. The effect of support morphology on the activity of HZSM-5-supported molybdenum catalysts for the aromatization of methane[J]. *Journal of Catalysis*, 2007, 246: 35–39.