

V-W-Mo-Cu 催化剂作用下生物质醇解重油加氢精制研究

邹献武, 秦特夫, 李改云, 黄洛华

(中国林业科学研究院木材工业研究所国家林业局木材科学与技术重点实验室, 北京 100091)

[摘要] 生物质醇解产生的重油降低了生物油品质。为此, 本文考察了 V-W-Mo-Cu 催化剂作用下重油的加氢精制。结果表明, 在 330 °C 以上该催化剂才表现出加氢反应活性, 在 450 °C 时轻油产率最高可到 93 %。延长加氢反应时间有利于重油低温下的聚合反应和高温下的裂解反应; 同时, 只有在 6 MPa 以上的初始氢压下才能饱和裂解片段, 从而提高重油加氢所得的轻油产率。轻油的气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析结果表明, 催化加氢使重油大分子裂解生成 1-甲基-2-乙基苯、丁基苯、1-乙基-3-乙炔基苯和苯酚等小分子的芳烃和酚类物质。然而, 加氢后催化剂的红外分析结果表明, 重油同时发生了聚合反应, 生成含有多种含氧官能团的大分子芳烃或酚类聚合物。经过 550 °C 焙烧后, 催化剂重复使用 5 次, 轻油产率仍有 70 %。

[关键词] 生物质; 醇解; 重油; 加氢; V-W-Mo-Cu 催化剂; 图像处理

[中图分类号] TE624.4 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2014)04-0069-05

1 前言

石化资源的日益枯竭以及使用石化产品带来的严重污染问题, 迫使人们寄希望于从绿色可再生的生物质中提炼液体燃料和高值化学品^[1-3]。生物质醇解技术可以使固体生物质转化为液体产品^[4-6]。Zou 等以酸化正辛醇液化生物质, 虽然可以使 83.54 % 的生物质液化, 但是液化产物中重油产率高达 33.06 % (生物质基)^[7,8], 而且所得重油粘度高、含氧量也高, 降低了醇解油品的品质^[9]。因此, 必须对醇解重油进行加氢精制。前人研究表明贵金属催化剂如 Pd/C^[9-11]、纳米钨^[12] 等对生物质及其降解重油产物有较好的加氢裂解作用, 然而原料成本高、催化剂回收困难的缺点阻碍了贵金属催化剂的推广。而传统的 Co、Mo、Ni 类加氢催化剂在生物质焦油精制过程中易出现结焦而失活^[13-15]。为此, 本文

针对生物质重油含氧量高、芳烃含量高的特点, 设计和制备了 V-W-Mo-Cu 催化剂, 并通过考察反应温度、反应时间、初始氢压等工艺参数来研究 V-W-Mo-Cu 催化剂对醇解重油加氢精制的促进作用, 从而为醇解重油的高效利用探索新途径。

2 实验部分

2.1 实验材料及仪器

所用生物质原料为在 105 °C 烘箱中干燥 12 h 后的 0.18~0.90 mm 杨木木粉, 其主要成分见文献 [7]。生物质醇解及重油产物的制备过程见文献 [9]。重油加氢在美国 Parr 公司 4578 型不锈钢高压反应釜中进行, 重油加氢后所得轻油产物用日本岛津 QP2010 Plus 型气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)分析。

[收稿日期] 2013-11-27

[基金项目] 国家林业局林业公益性行业科研专项基金(201204801)

[作者简介] 邹献武, 1975 年出生, 男, 江西宜黄县人, 博士, 副研究员, 主要从事生物质能源和材料方面的研究; E-mail: xwzou@home.ipe.ac.cn

2.2 实验方法

2.2.1 V-W-Mo-Cu 催化剂的制备

在 125 mL 水中加入钼酸铵 17.5 g, 偏钒酸铵 5.33 g, 仲钨酸铵 2.23 g, 加热搅拌至 80 °C 溶解, 在 37.5 mL 水中溶解 3.85 g 醋酸铜后倒入上述溶液, 加热至 90 °C 后再加入 γ -氧化铝 48.5 g, 充分搅拌吸收溶液后将水蒸干并于 550 °C 马弗炉中焙烧 6 h, 得到灰绿色的固体 V-W-Mo-Cu 催化剂。

2.2.2 醇解重油的催化加氢

按照文献[9]的程序, 在 Parr 公司 4578 型高压反应釜中加入一定质量的醇解重油和供氢溶剂(四氢萘), 以及占醇解重油质量 5% 的 V-W-Mo-Cu 催化剂; 检查装置气密性后吹氮气去除空气, 然后再充氢气至设定值(2~8 MPa); 加热到设定温度(300~450 °C)进行反应; 至设定时间(10~50 min)后迅速冷却至室温得到重油加氢产物。通过丙酮-正己烷分级萃取该加氢产物即可得到正己烷可溶物(即重油加氢裂解生成的轻油)、丙酮不溶物(即重油结焦形成的残渣)和加氢后仍然保持为丙酮可溶而正己烷不溶状态的重油。

2.2.3 重油加氢所得轻油的 GC-MS 分析

重油加氢所得轻油产物的定性分析由日本岛津 QP2010 Plus 型 GC-MS 完成, 具体分析条件和程序见文献[9]。

2.2.4 重油加氢前后催化剂的红外光谱分析

重油加氢前后催化剂的红外光谱分析由德国 Bruker 公司 TENSOR27 型傅立叶变换红外光谱仪 (FTIR) 完成。具体分析条件: KBr 压片, 红外光谱仪分辨率为 4 cm^{-1} , 波数范围 4 000~400 cm^{-1} , 扫描次数为 64 次。

3 实验结果及分析

3.1 反应温度对重油加氢后产物分布的影响

重油经过催化加氢后所得轻油产率定义为

$$\eta_{\text{light oil}} = \frac{W_{\text{light oil}}}{W_{\text{feed}}} \times 100\% \\ = \frac{W_{\text{feed}} - W_{\text{residue}} - W_{\text{heavy oil}}}{W_{\text{feed}}} \times 100\% \quad (1)$$

残渣产率定义为

$$\eta_{\text{residue}} = \frac{W_{\text{residue}}}{W_{\text{feed}}} \times 100\% \quad (2)$$

重油未转化率定义为

$$\eta_{\text{heavy oil}} = \frac{W_{\text{heavy oil}}}{W_{\text{feed}}} \times 100\% \quad (3)$$

式(1)~式(3)中, W_{feed} 为加氢前重油原料质量; $W_{\text{light oil}}$ 为重油加氢后所得轻油质量; W_{residue} 为重油加氢后所得残渣质量; $W_{\text{heavy oil}}$ 为重油加氢后仍保持丙酮可溶而正己烷不溶状态的重油质量。由于四氢萘易溶于正己烷, 所以重油加氢所得轻油质量只能由差减法得到。

反应温度对重油加氢后产物分布的影响如图 1 所示。可见在 300 °C 的低温下, 重油加氢所得轻油产率最低, 仅有 12.24%, 而残渣产率却高达 47.26%。这说明 V-W-Mo-Cu 催化剂在 300 °C 的低温下对醇解重油的加氢活性很低, 重油更多地发生聚合反应生成残渣。而当反应温度升高到 330 °C 以上时, 重油加氢所得残渣产率急剧减少, 在 420 °C 时残渣产率减少到 0。这说明只有在 330 °C 以上 V-W-Mo-Cu 催化剂才表现出明显的加氢反应活性, 而且温度越高重油加氢所得轻油产率越大, 在 450 °C 时轻油产率最高可到 93%。

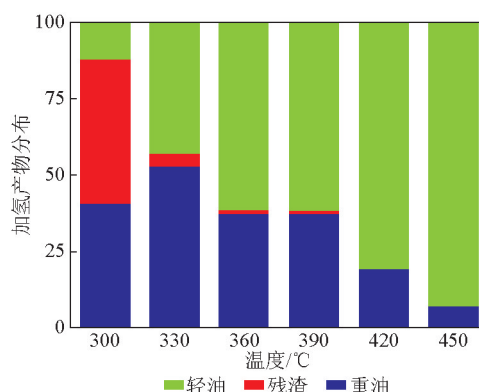


图 1 反应温度对加氢产物分布的影响

Fig.1 Effects of reaction temperature on the distribution of hydrogenation products

注: 反应时间为 30 min, 初始氢压为 8 MPa

3.2 反应时间对重油加氢所得轻油产率的影响

反应时间对重油加氢所得轻油产率的影响如图 2 所示。可见在 330 °C 初始加氢反应温度下, 当反应时间从 10 min 延长到 20 min 时, 轻油产率反而减少, 到 20 min 以后轻油产率变化不大。与此相反, 当初始加氢反应温度提高到 420 °C 时, 延长反应时间可以提高轻油产率, 但是同样到 20 min 以后轻油产率维持稳定。这说明低温加氢时, 延长反应时间不利于重油轻质化; 而高温加氢时, 延长反应时间有利于重油轻质化。出现这一现象可能是因为重油加氢过程存在重油裂解与重油聚合两个对立

的反应,低温下重油聚合得多而裂解得少,相反高温下重油裂解得多而聚合得少。因此,延长反应时间有利于低温下的聚合反应和高温下的裂解反应,从而使低温下重油加氢所得轻油产率降低、高温下重油加氢所得轻油产率提高。

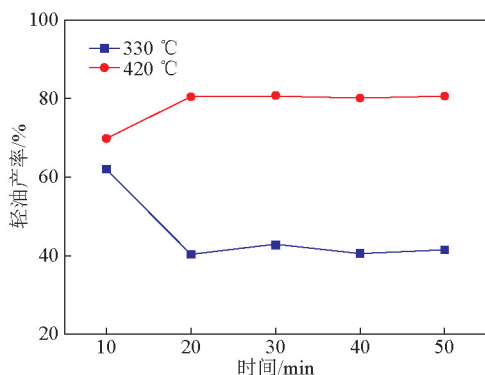


图2 反应时间对轻油产率的影响
Fig.2 Effects of reaction time on the yield of light oil
注:初始氢压为8 MPa

3.3 初始氢压对重油加氢所得轻油产率的影响

初始氢压对重油加氢所得轻油产率的影响如图3所示。可见当初始氢压从2 MPa升高到4 MPa时,重油加氢所得轻油产率增加得并不明显。但是,当初始氢压继续升高到6 MPa以上时,随着初始氢压的增加,重油加氢所得轻油产率急剧增大。这说明只有在较高的初始氢压下(6 MPa以上)才能产生足够多的氢自由基,从而饱和重油加氢所得的裂解片段,以此提高重油加氢所得轻油产率。

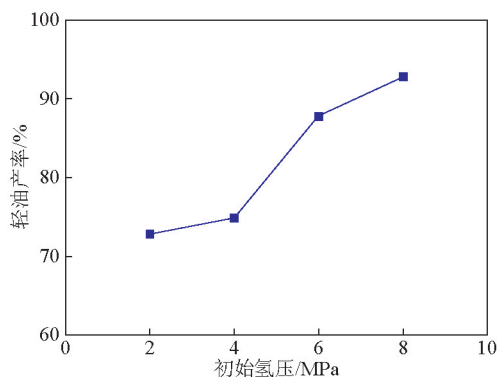


图3 初始氢压对轻油产率的影响
Fig.3 Effects of initial hydrogen pressure on the yield of light oil
注:反应温度为450 °C,反应时间为30 min

3.4 重油加氢所得轻油组成

轻油 GC-MS 分析结果如图4所示,其主要组成见表1(与美国国家标准与技术研究院(NIST)的标准数据库(2008版)对照所得)。通过与文献[9]比较可以发现,V-W-Mo-Cu 催化剂对重油加氢裂解所得轻油的化学组成与Pd/C 催化剂作用的结果基本类似,也包括重油结合的正辛醇溶剂的解离,供氢溶剂四氢萘及其转化产物萘和十氢萘,以及重油大分子裂解产物,包括1-甲基-2-乙基苯、丁基苯、1-乙基-3-乙烯基苯和苯酚等芳烃和酚类物质。因此,在V-W-Mo-Cu 催化剂作用下重油大分子同样裂解为小分子芳烃和酚类物质。

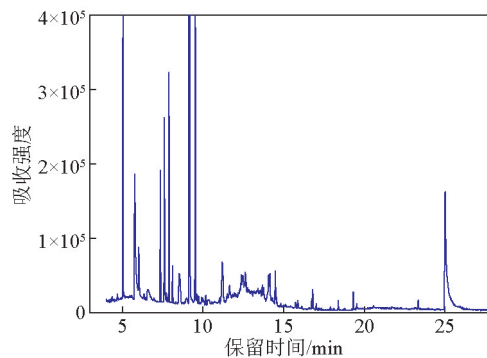


图4 重油加氢所得轻油的总离子流色谱图
Fig.4 Total ion-current chromatogram of light oil from the hydrogenation of heavy oil
注:反应温度为450 °C,反应时间为30 min,初始氢压为8 MPa

表1 重油加氢所得轻油组成

Table 1 Compositions of light oil derived from the hydrogenation of heavy oil

序号	保留时间/min	化合物名称	含量/%
1	5.016	1-甲基-2-乙基苯	2.10
2	5.997	苯酚	0.45
3	7.335	丁基苯	1.45
4	7.589	正辛醇	1.02
5	7.869	1-乙基-3-乙烯基苯	2.67
6	8.280	十氢萘	0.77
7	9.136	四氢萘	84.75
8	9.494	萘	3.91
总含量			97.12

3.5 V-W-Mo-Cu催化剂的使用寿命及失活原因分析

重油加氢后催化剂表面由灰绿色变为黑色,形成明显的积碳层。重油加氢前后催化剂的红外光谱分析结果如图5所示。可见重油加氢后催化剂表

面形成明显的有机官能团覆盖物,主要含有羧基($3\ 390\text{ cm}^{-1}$)、甲氧基($2\ 850\text{ cm}^{-1}$)、芳基($1\ 500\text{ cm}^{-1}$)和酚类官能团($1\ 600\text{ cm}^{-1}$)。这说明加氢后重油在催化剂表面发生一定的聚合反应,生成含有多种含氧官能团的芳烃或酚类聚合物。

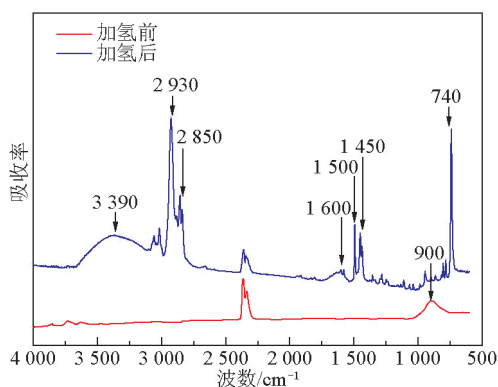


图5 重油加氢前后催化剂的红外光谱

Fig.5 FTIR spectrum of catalyst before and after the hydrogenation of heavy oil

将回收后的V-W-Mo-Cu催化剂在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉中焙烧4 h后,再用于醇解重油的加氢精制,所得轻油产率与催化剂重复使用次数的关系如图6所示。可见经过高温焙烧除掉催化剂表面的有机官能团覆盖物后,催化剂重复使用5次,重油加氢所得轻油产率仍然有70%。

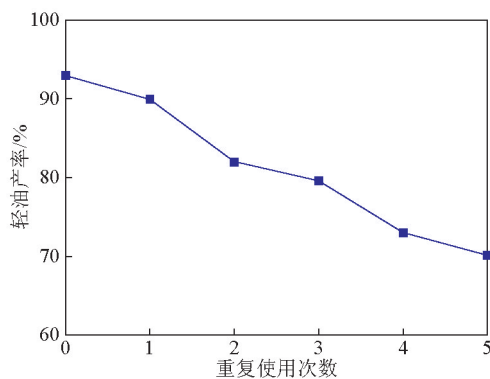


图6 催化剂重复使用次数对轻油产率的影响

Fig.6 Effects of reusing times on the yield of light oil

注:反应温度为 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间为30 min,初始氢压为8 MPa

4 结语

本文考察了V-W-Mo-Cu催化剂对生物质醇解重油的加氢精制效果,由研究结果得到以下结论。

1) 在 $330\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上V-W-Mo-Cu催化剂才表现出明显的加氢反应活性,而且温度越高重油加氢所得轻油产率越大,在 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时轻油产率最高可到93%。

2) 重油加氢过程存在重油裂解与重油聚合两个对立的反应,延长反应时间有利于低温下的聚合反应和高温下的裂解反应。只有在6 MPa以上的初始氢压下才能提高重油加氢所得轻油产率。

3) 重油加氢所得轻油组成的GC-MS分析结果表明,催化加氢使重油大分子裂解生成1-甲基-2-乙基苯、丁基苯、1-乙基-3-乙炔基苯和苯酚等芳烃和酚类物质。同时,重油加氢后在催化剂表面也发生聚合反应,生成含有多种含氧官能团的芳烃或酚类聚合物,使催化剂积碳中毒,但经 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 焙烧后,催化剂重复使用5次,重油加氢所得轻油产率仍然有70%。

参考文献

- [1] Ding Shiyou, Liu Yusan, Zeng Yining, et al. How does plant cell wall nanoscale architecture correlate with enzymatic digestibility [J]. *Science*, 2012, 338(6110): 1055-1060.
- [2] 张齐生, 马中青, 周建斌. 生物质气化技术的再认识[J]. *南京林业大学学报(自然科学版)*, 2013, 37(1): 1-10.
- [3] Tuck Christopher O, Perez Eduardo, Horvath Istvan T, et al. Valorization of biomass: Deriving more value from waste [J]. *Science*, 2012, 337(6095): 695-699.
- [4] Zou Xianwu, Qin Tefu, Wang Yong, et al. Mechanisms and product specialties of the alcoholysis processes of poplar components [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(8): 3786-3792.
- [5] Demirbas A. Conversion of biomass using glycerin to liquid fuel for blending gasoline as alternative engine fuel [J]. *Energy Conversion and Management*, 2000, 41 (16): 1741-1748.
- [6] Yamazaki Jun, Minami Eiji, Saka Shiro. Liquefaction of beech wood in various supercritical alcohols [J]. *Journal of Wood Science*, 2006, 52(6): 527-532.
- [7] Zou Xianwu, Qin Tefu, Huang Luohua, et al. Mechanisms and main regularities of biomass liquefaction with alcoholic solvents [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(10): 5213-5218.
- [8] Zou Xianwu, Qin Tefu, Wang Yong, et al. Synthesis and properties of polyurethane foams prepared from heavy oil modified by polyols with 4, 4'-methylene-diphenylene isocyanate (MDI) [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 114: 654-657.
- [9] 邹献武, 王勇, 秦特夫, 等. Pd/C催化剂作用下生物质醇解重油的加氢精制研究[J]. *林产化学与工业*, 2012, 32(3): 9-12.
- [10] 叶结旺, 方桂珍. Pd/C催化下碱木质素的高压加氢反应[J]. *中国造纸学报*, 2008, 23(4): 48-52.
- [11] Zhao Chen, Kou Yuan, Lemonidou Angeliki A, et al. Highly selective catalytic conversion of phenolic bio-oil to alkanes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 121(22): 4047-4050.
- [12] Yan Ning, Zhao Chen, Luo Chen, et al. One-step conversion of cellobiose to C_6 -alcohols using a ruthenium nanocluster catalyst [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(27): 8714-8715.

- [13] Zhang Xinghua, Wang Tiejun, Ma Longlong, et al. Hydrotreatment of bio-oil over Ni-based catalyst [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 127: 306–311.
- [14] Popov Andrey, Kondratieva Elena, Mariey Laurence, et al. Bio-oil hydrodeoxygenation: Adsorption of phenolic compounds on sulfided (Co)Mo catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 297: 176–186.
- [15] Hurley Scott, Li Hanning, Xu Chunbao. Effects of impregnated metal ions on air/CO₂-gasification of woody biomass [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(23): 9301–9307.

Study on the hydrorefining of heavy oil from biomass alcoholysis in the presence of V-W-Mo-Cu catalyst

Zou Xianwu, Qin Tefu, Li Gaiyun, Huang Luohua

(Key Laboratory of Wood Science and Technology of SFA, Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

[Abstract] Bio-oil was degraded by the heavy oil from biomass alcoholysis. Therefore, the hydrorefining of heavy oil was studied in the presence of V-W-Mo-Cu catalyst in this paper. The results showed that the catalyst revealed its reactivity only at above 330 °C, and achieved the highest light oil yield of 93 % at 450 °C. The extension of hydrogenation time was beneficial to the polymerization of heavy oil at low reaction temperature and the depolymerization at high reaction temperature. Meanwhile, the saturation of depolymerization fractions can be performed, and the yield of light oil from heavy oil hydrogenation can be promoted when the initial hydrogen pressure was increased to 6 MPa. The gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis on light oil indicated that heavy oil could be cracked into micromolecule arene and phenolic compounds after hydrogenation, including 2-ethyl-1-methyl-benzene, butylbenzene, 3-ethenyl-1-ethyl-benzene and phenol. However, the Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) analysis on catalyst after hydrogenation showed that heavy oil also could be polymerized into macromolecule arene and phenolic polymer. After being baked at 550 °C, the catalyst could be reused more than 5 times, and the yield of light oil was still up to 70 %.

[Key words] biomass; alcoholysis; heavy oil; hydrogenation; V-W-Mo-Cu catalyst; image processing