活性炭催化重整秸秆热解挥发分制酚类化合物

黄 峰，徐 静，窦金孝，佘江龙
（辽宁科技大学 化学工程学院，先进煤焦化技术辽宁省重点实验室，辽宁 鞍山 114051）

摘 要：文章以活性炭为催化剂，催化秸秆类生物质（大豆秸秆、玉米秸秆）热解挥发分重整制酚类化合物，研究了催化剂对液体产物产率、液体产物组成及液体产物中酚类化合物含量的影响规律，并分析了催化剂的催化机理。研究结果表明：秸秆类生物质热解挥发分经活性炭催化重整后，气体产物产率增加、液体产物产率减小；当热解温度为 500 ℃时，大豆秸秆和玉米秸秆热解的液体产物产率最大，分别为 43.9%和 42.9%，挥发分经活性炭催化重整后，液体产物产率分别降至 30.1%和 37.9%；但热解挥发分经催化重整后，液体产物中的脂肪族化合物占比降低，芳香族化合物占比升高，当热解温度为 500 ℃时，大豆秸秆和玉米秸秆热解液体产物中芳香族化合物的相对含量分别增加了 10.0%和 9.7%，液体产物中酚类化合物的占比明显升高，最高相对含量分别达到 42.9%和 55.1%。

关键词：秸秆；活性炭；催化重整；液体产物；酚类化合物
中图分类号：TK6；S216.2 **文献标志码**：A **文章编号**：1671-5292(2025)11-1421-07

0 引言

作为国民经济的基础，农业在我国仍是第一大支柱产业，因此我国有着丰富的秸秆资源，其中以华北地区、东北地区的秸秆资源最为丰富。通过秸秆类生物质热解工艺得到的热解气可用于生产液体燃料和化工产品[1,2]，而热解油可作为石油燃料的部分替代物。秸秆类生物质的木质素含量为16%~33%，而木质素含有丰富的芳香族羟基活性基团，是制取酚类化学品的理想原料[3]。酚类化合物在塑料、药物合成等方面应用广泛，是重要的化工原料，因此利用秸秆类生物质制酚类化合物具有广泛的应用前景。

生物质通过单一热解得到的生物油附加值较低，难以直接利用。热解挥发分催化重整是生物油提质的有效方法之一，是化工领域的研究热点[4]。Ma S 发现，氮掺杂活性炭作为催化剂有利于提高核桃壳热解产物中烷基酚的产率[5]。Yang Z 发现，经活化的玉米秸秆基生物炭可促进杉木屑热解生成酚类化合物[6]。王绍庆发现，活性赤泥作为催化剂可提高玉米芯木质素热解过程中单酚的选择性[7]。庞赟佶发现，生物炭负载 Ca，Fe 作为催化剂催化重整秸秆热解挥发分可提高气体产率 [8]，并提高气体中的氢气含量[9]。梅振飞研究发现，垃圾半焦作为催化剂催化重整垃圾热解挥发分可提高气体和高品质焦油产量，且重整后的焦油中单环芳烃含量增加[10]。生物炭与热解挥发分相互作用能提高热解生物油的品质，且能减少焦炭的生成[11]。表面富含含氧官能团的活性炭可在热解挥发分催化重整过程中起催化作用[12]，原因是活性炭表面的含氧官能团具有较强的电负性，可与热解挥发分分子形成氢键和共轭体系，从而引发一系列裂解和重整反应[13]。活性炭与挥发分间相互作用的实质是炭表面的官能团与自由基间的相互作用，从而导致炭结构及活性发生改变[14]。

活性炭催化重整秸秆挥发分制酚类化合物可成为秸秆高效利用途径。本文将活性炭作为催化剂对秸秆热解挥发分进行催化重整，考察催化重整对大豆秸秆和玉米秸秆热解产物产率及液体产物中酚类化合物产率和组成的影响，研究活性炭催化重整挥发分制酚类化合物的机理，从而为秸秆类生物质的高值、高效利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验原料

大豆秸秆和玉米秸秆取自鞍山市郊区农田，

收稿日期：2024-03-12。
基金项目：辽宁省教育厅面上项目(JYTMS20230960)；国家自然科学基金面上项目(22078141)。
作者简介：黄 峰(1982-)，女，博士，副教授，主要从事煤和生物质热化学转化提质方面的研究。E-mail：huangfeng8266@163.com
通信作者：窦金孝(1986-)，男，博士，副教授，硕士生导师，主要从事煤和生物质的综合利用技术研究。E-mail：doujx123@163.com

椰壳活性炭购自天津登科化学试剂有限公司。将原料干燥、粉碎后过筛,筛选粒径小于 200 μm 的颗粒保存备用。表 1 为原料的工业分析和元素分析结果。

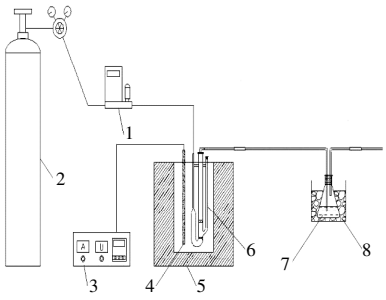
表 1 样品的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of the samples

样品	工业分析/%				元素分析/%				
	水分	灰分	挥发分	固定碳	C	H	N	S	O
大豆秸秆	5.1	3.1	74.6	17.2	44.8	5.8	5.9	0.1	43.4
玉米秸秆	4.9	5.9	71.5	17.7	42.2	5.5	0.7	0.1	51.5
椰壳活性炭	0	4.6	3.5	91.9	86.8	1.2	0	0.3	11.7

1.2 实验装置与方法

本文所用实验装置如图 1 所示。



1-质量流量计;2-氮气罐;3-温控装置;4-热电偶;5-坩埚炉;6-石英反应器;7-尾气吸收瓶;8-冰水池。

图 1 催化热解装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of catalytic pyrolysis unit

实验过程中,石英反应器下层加入 2 g 秸秆,或下层加入 2 g 秸秆且上层加入 2 g 活性炭,采用 100 mL/min 的氮气作为载气吹扫反应系统内的空气。热解温度分别设定为 400,500,600,700 ℃,当坩埚炉温度稳定后,将石英反应器迅速放入炉中,样品迅速升温热解,热解反应时间为 30 min,热解挥发分进入置于冰水浴中的二氯甲烷回收瓶,由此收集液体产物,热解实验完成后,收集反应器内秸秆热解生成的固体产物。

1.3 热解产物产率计算

热解产物产率的计算式为

$$w_s=\frac{m_s}{m}\times 100\% \quad (1)$$

$$w_l=\frac{m_l}{m}\times 100\% \quad (2)$$

$$w_g=100\%-w_s-w_l \quad (3)$$

式中:w_s 为固体产率,%;w_l 为液体产率,%;w_g 为气体产率,%;m 为秸秆质量,g;m_s 为固体产物质量,g;m_l 为液体产物质量,g。

1.4 液体产物成分分析方法

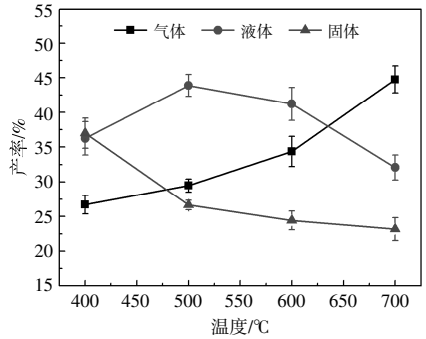
通过蒸馏分离法从二氯甲烷中分离出液体产物,采用 TRACE GC ULTRA 型气相色谱质谱联用仪(Gas Chromatography-Mass Spectrometry,GC-MS)分析液体产物成分,氦气(流速为 1 mL/min)为载气,色谱柱为 TR-5MS 色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)。液体产物中各组分的相对含量通过 GC-MS 峰面积进行计算。

2 结果与讨论

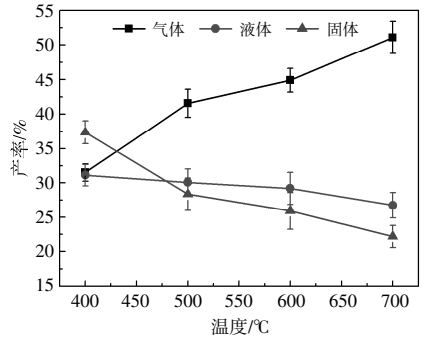
2.1 热解产物产率

2.1.1 大豆秸秆热解及催化热解产物产率

图 2 为不同热解温度下大豆秸秆热解及催化热解产物的产率。



(a)热解产物产率



(b)催化热解产物产率

图 2 大豆秸秆热解和催化热解产物产率

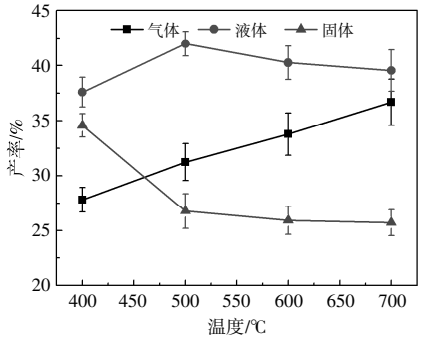
Fig.2 Product yield from pyrolysis and catalytic pyrolysis of soybean straw

从图 2(a)可以看出,随着热解温度的升高,固体产物产率呈下降趋势,气体产物产率呈上升趋势,液体产物产率呈现出先上升后下降的趋势,并在 500 ℃时达到最高(43.9%)。这是因为,当热解温度低于 500 ℃时,生物油生成反应随着热解温度的升高而加剧,故液体产物产率随热解温度升高而上升,当热解温度超过 500 ℃后,挥发分的二次热解反应随热解温度的升高而加剧,导致液体产物产率随热解温度的升高而下降。

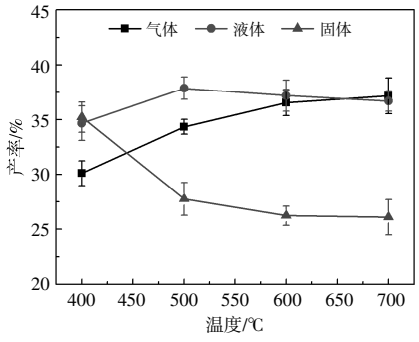
从图 2(b)可以看出:加入活性炭后,液体产物和固体产物产率均随着热解温度升高而减小,而气体产物产率随着热解温度升高不断增加;在同一热解温度下,液体产物产率均低于未加活性炭时的产率,气体产物产率均高于未加活性炭时的产率,固体产物产率与未加活性炭时的产率相当。加入活性炭后,液体产物产率减小而气体产物产率增大的原因是活性炭促进了大分子挥发分进一步热分解形成更多小分子气体[13]。

2.1.2　玉米秸秆热解及催化热解产物产率

图 3 为不同热解温度下玉米秸秆热解和催化热解产物的产率。



(a)热解产物产率



(b)催化热解产物产率

图 3　玉米秸秆热解和催化热解产物产率

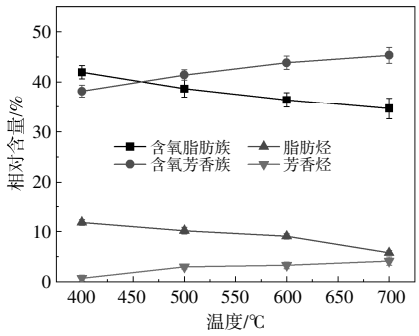
Fig.3 Product yield from pyrolysis and catalytic pyrolysis of corn stalk

结合图 2,3 可以看出,玉米秸秆热解产物产率的变化趋势与大豆秸秆相似,液体产物产率均在热解温度为 500 ℃时达到最高(42.9%)。玉米秸秆热解和催化热解产物产率的变化趋势相似,在同一热解温度下,液体产物产率均低于未加活性炭时的产率,气体产物产率均高于未加活性炭时的产率,固体产物产率与未加活性炭时的产率相当。

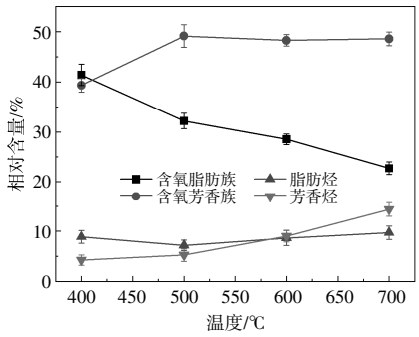
2.2　液体产物成分分析

2.2.1　大豆秸秆热解及催化热解液体产物

图 4 为不同热解温度下大豆秸秆热解及催化热解液体产物的成分。



(a)热解液体产物成分



(b)催化热解液体产物成分

图 4　大豆秸秆热解和催化热解液体产物的成分

Fig.4 The chemical composition of the liquid products from pyrolysis and catalytic pyrolysis of soybean straw

从图 4(a)可以看出,液体产物以含氧化合物为主,包含醇、酸、酯、醛、酮、醚等在内的含氧脂肪族化合物的相对含量(34.6%~42.0%)随着热解温度的升高而减少,而包含酚、芳香醇、芳香醛、芳香酮、芳香酸、芳香酯等在内的含氧芳香族化合物的相对含量(38.2%~45.3%)随着热解温度的升高而增加。另外,脂肪烃的相对含量(5.8%~11.8%)随着热解温度的升高而减少,芳香烃的相对含量(均低于4.1%)随着热解温度的升高而增加。

从图 4(b)可以看出:加入活性炭后,液体产物各成分的相对含量有了明显变化,但液体产物仍以含氧化合物为主,其中含氧芳香族化合物的相对含量(39.3%~48.6%)随着热解温度的升高而增加,且高于未添加活性炭时的相对含量;含氧脂肪族化合物的相对含量(22.7%~41.4%)随着热解温度的升高而减少,且低于未添加活性炭时的相对含量。活性炭的添加提高了芳香烃的相对含量,降低了脂肪烃的相对含量,芳香烃的相对含量(4.3%~14.4%)随着热解温度的升高而增加,脂肪烃的相对含量(8.9%~9.7%)也随着热解温度的升高而略有增加。由此可见,活性炭的添加促进了大豆秸秆热解液体产物中芳香族化合物的形成,减少了脂肪族化合物的形成[15]。

表 2 为大豆秸秆热解及催化热解液体产物中主要酚类化合物的相对含量。

表 2 大豆秸秆热解和催化热解液体产物中主要酚类化合物的相对含量

Table 2 The phenols relative content in liquid products obtained from pyrolysis and catalytic pyrolysis of soybean straw %

酚类化合物	热解				催化热解			
	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃
苯酚	1.7	2.4	3.1	4.1	4.6	6.9	8.6	10.3
间甲基苯酚	1.5	2.0	3.0	3.5	3.5	4.4	4.8	5.3
对甲基苯酚	1.2	2.4	3.6	4.2	3.5	5.8	7.4	9.0
邻甲基苯酚					1.5	2.5	3.0	4.1
邻甲氧基苯酚	1.9	2.7	3.3	4.3				
2,3-二甲基苯酚	0.8	1.2	1.9	3.2	2.0	2.7	3.1	3.7
对乙基苯酚	0.5	0.7	0.9	1.2	1.0	1.7	2.0	2.5
3,4-二甲基苯酚		0.3	0.6	1.0				
2-甲氧基-4-甲基苯酚	1.5	1.3	1.1	0.9	1.3	0.9	0.7	0.3
邻苯二酚	0.4	0.8	1.4	2.0			0.8	1.5
2-甲基-6-乙基苯酚	0.5	0.7	0.8	0.9	0.4	0.5	0.7	0.6
6-甲氧基邻苯二酚	0.5	0.8	1.0	1.3				
2-甲氧基-4-乙基苯酚	1.9	1.3	1.0	0.6	3.7	3.3	2.8	2.1
2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	2.2	2.5	2.9	3.1	0.4	0.7	1.1	1.3
2,6-二甲氧基苯酚	3.8	3.1	2.4	2.1	1.5	1.0	0.9	0.6
2-甲氧基-4-丙烯基苯酚	1.9	2.1	2.5	3.0	0.8	1.1	1.0	1.3
2,6-二叔丁基对甲酚	0.7	0.8	0.9	0.9	0.2	0.5	0.3	0.3
2,6-二甲氧基-4-丙烯基苯酚	1.8	1.5	1.3	1.0	0.3	0.7	0.3	
合计	22.8	26.6	31.7	37.3	24.7	32.7	37.5	42.9

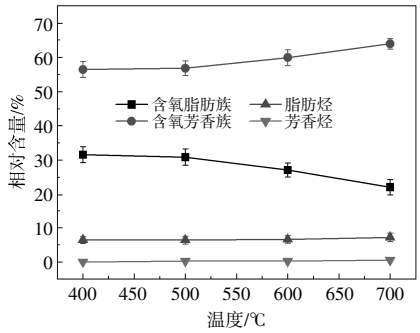
由表 2 可知,酚类化合物的相对含量(22.8%~37.3%)随着热解温度的升高而增加,同时含氧芳香族化合物中酚类化合物所占的比例也随着热解温度的升高而增加,这说明热解温度的升高有利于酚类化合物的形成。酚类化合物主要包含苯酚和甲氧基苯酚,其中甲氧基苯酚的相对含量(15.3%~16.3%)受热解温度影响不大,而热解温度的升高对非甲氧基苯酚化合物的形成有明显的促进作用。加入活性炭后,酚类化合物的相对含量(24.7%~42.9%)明显增加。此外,活性炭的加入提高了酚类化合物在含氧芳香族化合物中的比例,降低了甲氧基苯酚的相对含量,提高了非甲氧基酚的相对含量。加入活性炭后,含氧脂肪族的相对含量明显下降,由此可推断,活性炭的催化作用机理包括 3 条路线,一是促进了含氧芳香族化合物的脱羰基反应,二是促进了脂肪族化合物的低聚反应,三是促进了脱甲氧基反应。

2.2.2 玉米秸秆热解及催化热解液体产物

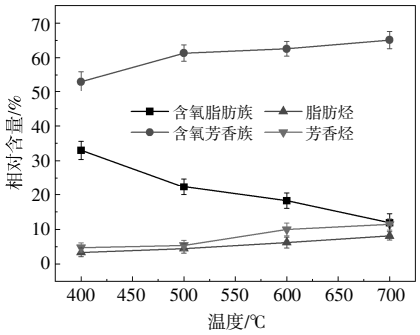
图 5 为不同热解温度下玉米秸秆热解和催化热解液体产物的成分。

从图 5(a)可以看出,随着热解温度的升高,含氧脂肪族化合物的相对含量(22.2%~31.6%)逐渐减少,含氧芳香族化合物的相对含量(56.4%~63.9%)逐渐增加,脂肪烃的相对含量(6.4%~7.2%)和芳香烃的相对含量(均小于 0.5%)基本不变。

从图 5(b)可以看出:加入活性炭后,液体产物各成分的相对含量有明显变化,但液体产物仍以含氧化合物为主,其中含氧芳香族化合物的相对



(a)热解液体产物成分



(b)催化热解液体产物成分

图 5　玉米秸秆热解和催化热解液体产物成分

Fig.5 The chemical composition of the liquid products from pyrolysis and catalytic pyrolysis of corn stalk

含量(53.1%~65.1%)在热解温度为 400 ℃时没有明显变化，在热解温度超过 500 ℃时高于未添加活性炭时的含氧芳香族化合物的相对含量；含氧脂肪族化合物的相对含量(11.9%~33.0%)在热解温度为 400 ℃时没有明显变化，在热解温度超过 500 ℃时低于未添加活性炭时的含氧脂肪族化合物的相对含量；活性炭的添加提高了芳香烃的相对含量(4.7%~11.4%)，降低了脂肪烃的相对含量(3.4%~8.1%)。由此可见，活性炭的添加促进了玉米秸秆热解液体产物中芳香族化合物的形成，减少了脂肪族化合物的形成。

表 3 为玉米秸秆热解和催化热解液体产物中主要酚类化合物的相对含量。

由表 3 可知，酚类化合物的相对含量(30.7%~48.6%)随着热解温度的升高而增加，高于同温度区间大豆秸秆热解液体产物中酚类化合物的相对含量。含氧芳香族化合物中酚类化合物所占的比例也随着热解温度的升高而增加。热解温度对甲氧基苯酚的相对含量(16.7%~19.8%)影响不大，对非甲氧基苯酚化合物的形成有明显的促进作用。加入活性炭后，酚类化合物的相对含量(29.7%~55.1%)明显增加。此外，活性炭的加入，提高了酚类化合物在含氧芳香族化合物中的比例，降低了甲氧基苯酚的相对含量，提高了非甲氧基苯酚的相对含量。与大豆秸秆相比，玉米秸秆热解液体产物中甲氧基苯酚的减少量相对要少一些，酚类化合物占含氧芳香族化合物比例的增加多一些，由此推断，活性炭催化作用的 3 条路线间存在竞争关系。

表 3　玉米秸秆热解和催化热解液体产物中主要酚类化合物的相对含量

Table 3 The phenols relative content in liquid products obtained from pyrolysis and catalytic pyrolysis of corn stalk　%

酚类化合物	热解				催化热解			
	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃	400 ℃	500 ℃	600 ℃	700 ℃
苯酚	3.9	5.9	7.2	9.2	6.0	6.6	7.8	9.9
间甲基苯酚	1.0	2.3	3.0	3.3	2.0	3.4	4.1	4.8
对甲基苯酚	2.7	3.0	3.7	4.1	3.0	5.1	6.5	8.1
邻甲氧基苯酚	3.4	4.6	6.1	8.2	3.0	3.3	4.8	6.7
2,5-二甲基苯酚	0.6	1.2	2.0	2.9	1.2	2.3	3.5	5.1
对乙基苯酚	3.2	4.4	6.4	9.0	3.4	6.4	8.9	11.0
2-甲氧基-4-甲基苯酚	1.4	1.2	0.8	0.6	0.5	0.5		
2-甲氧基-4-乙基苯酚	1.1	1.5	1.5	1.2	1.8	2.2	2.2	1.2
2-甲氧基-4-乙烯基苯酚	2.9	3.9	4.6	5.7	4.2	5.3	7.1	7.8
2,6-二甲氧基苯酚	4.8	2.7	2.1	1.8	2.6	1.9	1.9	0.5
2-甲氧基-4-丙烯基苯酚	1.3	1.4	1.9	1.7	0.7	0.8	0.7	
2,6-二叔丁基对甲酚	1.3	1.0	0.5	0.3				
5-叔丁基连苯三酚	0.9	0.5			0.4			
2,6-二甲氧基-4-丙烯基苯酚	2.2	1.4	0.9	0.6	0.9	1.0	0.7	
合计	30.7	35.0	40.7	48.6	29.7	38.8	48.2	55.1

2.3 活性炭的催化机理分析

活性炭的催化性能主要由其表面的含氧官能团决定，这些官能团形成了活性炭表面的主要活性位点,并影响活性炭与其他官能团的结合能力,从而影响其催化性能。

活性炭富含的含氧官能团在生物质热解过程中起到催化作用,促进酚类化合物的形成[12-14]。在秸秆催化热解过程中,活性炭先吸附热解挥发分,然后活性炭的含氧官能团对挥发分进行催化重整,其催化作用主要体现在三方面:一是促进含氧芳香族化合物脱羰基反应形成酚类化合物；二是促进脂肪族化合物低聚反应形成酚类化合物;三是促进脱甲氧基反应形成非甲氧基苯酚化合物,而且这 3 种催化作用间存在竞争关系。

3 结论

大豆秸秆和玉米秸秆热解产物中液体产物产率可分别达到 43.9%和 42.9%，液体产物中酚类化合物的最高相对含量分别达到 37.3%和 48.6%，因此通过秸秆热解制备酚类化合物具有一定可行性。大豆秸秆和玉米秸秆热解挥发分经活性炭催化重整后，液体产物中酚类化合物的最高相对含量分别达到 42.9%和 55.1%。

参考文献:

[1] 刘乐桐,王雯,代建军,等.热解温度对玉米秸秆催化热解制取高值燃气的影响 [J]. 可再生能源,2023,41(7):853-860.

[2] 刘乐桐,王雯,代建军,等.玉米秸秆催化热解制取富氢气体[J].可再生能源,2023,41(11):1421-1429.

[3] Yu J,Wang D,Sun L. The pyrolysis of lignin:Pathway and interaction studies[J].Fuel,2021,290:120078.

[4] Su Y,Zhang S,Liu L,et al. Combination of acid washing and torrefaction on co-production of syngas and phenoli-riched bio-oil via low-temperature catalytic pyrolysis[J].Energy,2020,210:118633.

[5] Ma S,Li H,Zhang G,et al. Catalytic fast pyrolysis of walnut shell for alkylphenols production with nitrogen-doped activated carbon catalyst [J].Frontiers of Environmental Science & Engineering,2021,15(2):89-99.

[6] Yang Z,Lei H,Zhang Y,et al. Production of renewable alkyl-phenols from catalytic pyrolysis of Douglas fir sawdust over biomass-derived activated carbons [J]. Applied Energy,2018,220:426-436.

[7] 王绍庆,李志合,易维明,等.活化赤泥催化热解玉米芯木质素制备高值单酚 [J]. 农业工程学报,2020,36(13):203-211.

[8] 庞赟佶,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.

[9] 庞赟佶,孟浩楠,陈义胜,等.Ca/Fe 强化生物炭催化秸秆热解挥发分蒸汽重整产氢[J].农业工程学报,2019,35(22):187-192.

[10] 梅振飞,陈明,陈德珍,等.垃圾热解-挥发分重整过程中基于产物导向的催化剂选择[J].化工学报,2019,70(8):3104-3112.

[11] Huang Y,Kudo S,Masek O,et al. Simultaneous maximization of the char yield and volatility of oil from biomass pyrolysis[J].Energy & Fuels,2013,27(1):247-254.

[12] An Y,Tahmasebi A,Zhao X,et al. Catalytic reforming of palm kernel shell microwave pyrolysis vapors over iron-loaded activated carbon:Enhanced production of phenol and hydrogen [J].Bioresource Technology,2020,306:123111.

[13] Liu Y,Paskevicius M,Wang H,et al. Role of O-containing functional groups inbiochar during the catalytic steam reforming of tar using the biochar as a catalyst[J].Fuel,2019,253:441-448.

[14] Li C. Importance of volatile-char interactions during the pyrolysis and gasification oflow-rank fuels-A review[J]. Fuel,2013,112:609-623.

[15] Huang F,Tahmasebi A,Maliutina K,et al. Formation of nitrogen-containing compounds during microwave pyrolysis of microalgae:Product distribution and reaction pathways [J].Bioresource Technology,2017,245:1067-1074.

Preparation of phenolic compounds from straw pyrolysis volatiles through activated carbon catalytic reforming

Huang Feng, Xu Jing, Dou Jinxiao, Yu Jianglong
(Key Laboratory for Advanced Coal and Coking Technology of Liaoning Province, School of Chemical Engineering, University of Science and Technology Liaoning, Anshan 114051, China)

Abstract: Activated carbon was used as catalyst for the catalytic reforming of straw biomass (soybean straw, corn stalk) pyrolysis volatiles to phenolic compounds. The effect of catalysts on the yield, composition, and phenolic compound content of liquid products was investigated, and the catalytic mechanism of the catalysts was analyzed. The results showed that, after the catalytic reforming of volatiles by activated carbon, the liquid decreased in the products while the gas increased. The liquid yields of soybean straw and corn stalk were the highest at the pyrolysis temperature of 500 ℃, reaching 43.9% and 42.9%, respectively. After their volatiles were catalytically reformed by activated carbon, the liquid product yields were decreased to 30.1% and 37.9%, respectively. However, after catalytic reforming of volatiles, the aliphatics in the liquid products decreased while the aromatics increased. When the pyrolysis temperature was 500 ℃, the aromatic compounds in the soybean straw and corn stalk pyrolysis liquid products were increased by 10.0% and 9.7%, respectively. The content of phenolic compounds in the liquid products increased significantly, and the relative content of phenolic compounds reached 42.9% and 55.1%, respectively.

Keywords: straw; activated carbon; catalytic reforming; liquid products; phenolic compounds