

改性MCM-41催化纤维素木质素与聚丙烯 共热解制生物油模拟研究

李延吉, 宋朝辉, 王 磊, 于 想, 吴雨桐

(沈阳航空航天大学能源与环境学院 辽宁省清洁能源重点实验室, 沈阳 110136)

摘 要: 利用浸渍法制备 Cu、Fe、Co 和 Ni 元素改性的 MCM-41 介孔分子筛催化剂, 并对改性后的催化剂进行 X 射线衍射 (XRD) 和比表面积 (BET) 表征分析, 探究不同金属改性催化剂的物理化学结构等特性。通过热重-傅里叶变换红外光谱联用 (TG-FTIR)、热解-气相色谱/质谱联用 (Py-GC/MS) 等实验体系探究对催化共热解中纤维素及木质素与聚丙烯 (PP) 间协同反应及热解产物分布的影响。结果表明, 在 MCM-41 的催化共热解中, MCM-41 可促进生物质与 PP 之间的相互反应, 芳烃和轻烃产率增加。相比 MCM-41, 改性 MCM-41 可促进轻烯烃、 $C_5 \sim C_{11}$ 脂肪烃和芳烃的析出。Cu、Fe 和 Co 改性可促进单环芳烃的形成。相较于 MCM-41, MP-M/Fe 中烯烃析出占比最高, 达到 59.68%; XP-M/Fe 中轻质烯烃析出占比最高, 达到 32.84%; XP-M/Co 中烷烃析出占比最高, 达到 34.22%; 其他各组烯烃烷烃在热解产物析出占比中均有提高。

关键词: 生物质; 热解; 聚丙烯; 金属改性 MCM-41; 生物油; 产物分布; 表征

中图分类号: S216

文献标志码: A

0 引 言

木质纤维素生物质因其广泛的可用性、有限的 CO_2 排放量和较低的价格等特点, 成为生产能源和燃料最有前途的可再生原料之一^[1]。近年来, 环保意识的增强与技术的进步共同推动了生物质与废塑料协同利用研究的深入。催化共热解技术可将生物质与废塑料高效转化为烯烃等高附加值化学品和燃料^[2]。该途径不仅实现了废弃物的资源化, 展现出广阔的应用潜力, 同时显著降低了环境污染负荷。相较于单独处理, 共热解产物的污染物排放较低且应用范围更广。然而, 单一生物质热解存在明显局限: 其产物分布中目标产物选择性较低, 生物油成分复杂, 主要包含酚类、酮类及呋喃类化合物等多种组分。此外, 生物油中较高的水分含量导致其热值降低, 这些因素共同制约了生物质热解产物的商业化应用经济性^[3-4]。Liza 等^[5]研究表明, 将聚丙烯与生物质共热解可显著提高共热解油中碳氢化合物的含量 (5.19%~10.22%), 同时减少酚类物质的生成。

文献表明, 硅基材料 (沸石、介孔硅质、分层和核壳体系等)、生物炭基材料、金属氧化物、负载金属催化剂、天然催化剂和某些废料是这一过程中最常用的催化剂^[6-8]。MCM-41 是一种有序的介孔硅酸盐材料, 与传统催化剂相比, 具有孔径大的独特优势。这种优势有利于大分子的扩散, 可为大分子的催化反应提供丰富的表面^[9-10]。迟永超等^[11]运用 Py-GC/MS 技术, 借助 Al 改性的 MCM-41 对纤维素进行了催化热解

研究, 研究结果显示分子筛 Al-MCM-41 在纤维素热裂解过程中能促进大分子化合物 (例如脱水糖) 的降解, 从而加剧了其二次裂解反应和开环反应。赵怡然等^[12]则对金属及金属氧化物催化解聚木质素进行研究, 得出酸性催化剂能够提升高附加值化学品的产率和选择性的结论。李凯等^[13]证实了 MCM-41 介孔分子筛 (具有较大孔径、高比表面积和适宜酸性) 具备良好的催化性能, 但为调控热解产物分布, 金属改性 MCM-41 催化剂的开发与优化仍需系统研究。

本文通过负载 Cu、Fe、Ni 和 Co 元素, 制备不同金属改性的 MCM-41 介孔分子筛催化剂, 优化催化剂的制备工艺。通过 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 和比表面积 (Brunauer-Emmett-Teller, BET) 表征分析, 深入研究催化剂的晶体结构和孔道特性。利用热重-傅里叶变换红外光谱联用 (thermogravimetry-Fourier transform infrared spectroscopy, TG-FTIR) 技术, 探讨纤维素和聚丙烯 (PP) 的热失重特性、官能团变化以及产物释放特性, 同时采用热解-气相色谱/质谱联用 (pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry, Py-GC/MS) 技术分析改性 MCM-41 催化剂在催化共热解过程中液相产物和烃类产物的生成特性, 并成功提升轻质烯烃的产量。

1 材料及设备

1.1 材 料

原料选取及配伍方案: 1) 纤维素 (粒径分布 250~300 μm ,

结晶度指数 0.82 ± 0.03 , 上海笃玛); 2) 木质素 (硫质量分数 $< 1.5\%$, 同源供应商); 3) 等规聚丙烯颗粒 (PP, $M_w = 250$ kDa, 熔融指数 12 g/10 min, 麦克林生化); 4) MCM-41 介孔分子筛 (硅铝摩尔比为 46)。

将纤维素和木质素分别与聚丙烯按照质量比 1:1 的比例均匀混合, 纤维素记为 X, 木质素记为 M, 纤维素与聚丙烯混合记为 XP, 木质素与聚丙烯混合记为 MP, 纤维素和木质素分别与聚丙烯和 MCM-41 催化剂按照质量比 1:1:2 的比例均匀混合, 且分别记为 XP-M 和 MP-M。表 1、表 2 为制备及表征催化剂时所用到的实验设备。

表 1 分子筛制备实验设备

Table 1 Experimental equipment for molecular sieve preparation

设备名称(型号)	生产厂家
电子天平(HZK-FA210)	华志(福建)电子科技有限公司
鼓风干燥箱(GZX-GF101-5-BS-2)	上海市龙跃仪器设备有限公司
数显恒温水浴锅(HH-S)	天津赛得利斯实验分析仪器制造厂
马弗炉(TNX1200)	上海向北实业有限公司

表 2 催化剂表征设备

Table 2 Catalyst characterization equipment

设备名称	型号
X 射线衍射仪(XRD)	Ultima IV
全自动比表面及孔隙度分析仪(BET)	麦克 TriStar II 3flex

1.2 金属改性MCM-41催化剂制备

基于毛细管吸附机理, 本文采用浸渍法对 MCM-41 进行过渡金属 (Cu/Fe/Co/Ni) 改性, 金属负载量严格控制在 $10.0 \pm 0.3\%$ (质量分数)。根据硝酸盐前驱体分子式与目标负载量, 经化学计量计算得出: 各原料用量分别为: 4.03 g ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、 2.12 g ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、 2.77 g ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、 2.76 g ($\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。前驱体溶液 (100 mL 去离子水) 与 5.0 g MCM-41 在磁力搅拌器 (70°C , 600 r/min) 中动态浸渍, 经梯度煅烧 ($550^\circ\text{C}/4$ h, $10^\circ\text{C}/\text{min}$) 后, 研磨并筛选出粒径为 100 目的颗粒。将 4 种改性催化剂依次命名为 Fe-M、Cu-M、Ni-M、Co-M。

2 实验及结果分析

2.1 催化剂表征分析

2.1.1 XRD 表征分析

催化剂的晶体学特征采用广角 X 射线衍射技术 (XRD) 进行解析, 实验配置: Cu K α 辐射源 ($\lambda = 0.15418$ nm, 40 kV/ 40 mA), 采用 $\theta \sim 2\theta$ 连续扫描模式 ($5^\circ \sim 90^\circ$, 步长 0.02° , 扫描速

率 $5^\circ/\text{min}$), 配备 PIXcel3D 阵列探测器。如图 1 为不同改性催化剂 XRD 衍射图谱。

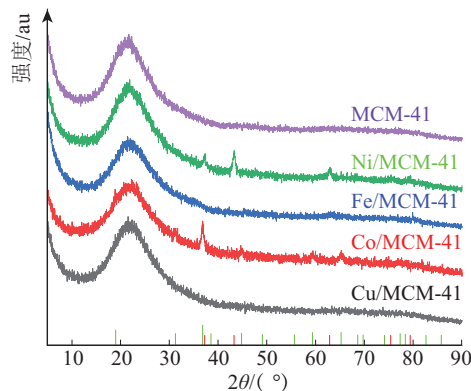


图 1 不同改性催化剂 XRD 衍射图谱

Fig. 1 XRD diffraction patterns of different modified catalysts

由图 1 所示, 所有改性样品在 22° 附近均保留了显著的 SiO_2 特征衍射峰^[14], 且整体谱图特征与 MCM-41 基本一致, 表明改性未显著破坏 MCM-41 的骨架结构。值得注意的是, 相较于 Cu、Fe 改性样品, Co、Ni 改性样品在 37° 和 64° 附近出现了微弱的衍射峰 (归属于相应负载金属的氧化物), 表明在 Co、Ni 改性催化剂中, 除高度分散态外, 存在少量金属氧化物微晶作为次要晶相。综合分析表明, 10% 负载量下, 改性对 MCM-41 主体结构影响较小, 负载金属元素主要呈高度分散状态分布于其表面及孔道内。

2.1.2 BET 表征分析

催化剂孔隙结构及比表面积通过全自动比表面及孔隙度分析仪 (麦克 TriStar II 3flex) 进行测定, 利用低温 N_2 物理吸附脱附实验对 5 种催化剂的孔道结构特征及表面性质进行表征。如表 3 所示, 经金属改性后催化剂的总孔体积均较母体催化剂有所增大, 表明金属元素的引入可能诱导了二次修饰效应, 导致孔隙结构发生改变。总孔体积与孔径的增大有助于促进催化共热解过程中大分子中间体的扩散及其二次裂解效率, 同时提升了烯烃生成的择形选择性。此外, 更大孔径结构可有效抑制积碳沉积, 从而延长催化剂的寿命。

表 3 5 种催化剂比表面积与孔结构

Table 3 Specific surface area and pore structure of five catalysts

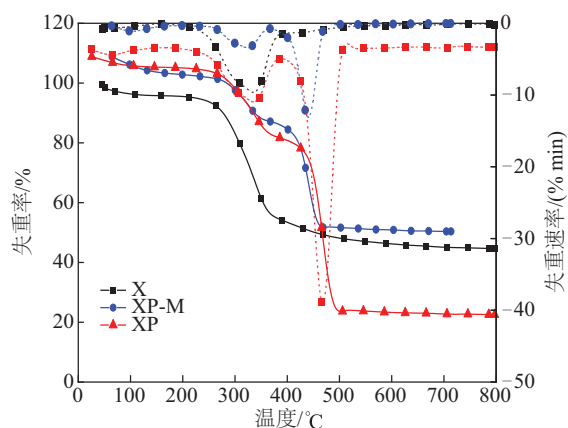
催化剂	BET 比表面积/ m^2/g	总孔体积/ cm^3/g	微孔体积/ cm^3/g	平均孔径/ nm
Cu/MCM-41	260.0139	1.435235	0.016104	21.3360
Co/MCM-41	279.8153	1.467243	0.013682	20.9745
Fe/MCM-41	314.5614	1.570579	0.012464	17.2325
Ni/MCM-41	277.3507	1.407289	0.008232	20.2962
MCM-41	339.7818	1.036280	0.023835	12.1994

由 XRD 及 BET 表征分析可知,经 Cu、Fe、Co 和 Ni 金属改性后,对催化剂骨架结构影响不大,金属元素对催化剂孔道进行修饰,形成新的孔道结构。上述孔结构的变化可能有利于共热解挥发分的扩散与传质,促进其与催化剂表面的接触,从而提升催化转化效率。

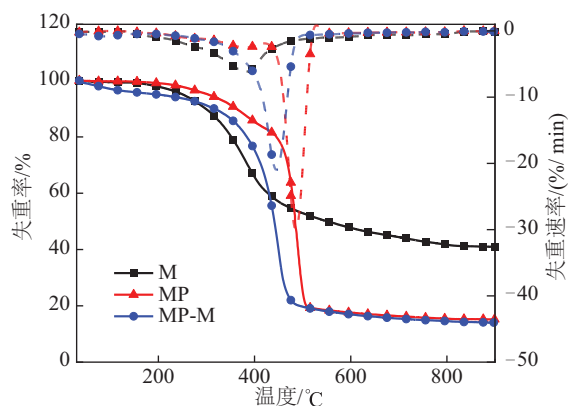
2.2 改性催化剂催化纤维素木质素与 PP 共热解研究

2.2.1 热重(TG)及微分热重(DTG)数据分析

基于 2.1 节催化剂表征结果(金属负载后 MCM-41 骨架结构稳定,尤以 Cu 为著),选用 Cu/MCM-41 催化纤维素-木质素与 PP 共热解。通过对比催化/非催化体系的(thermogravimetric analysis, TG)实验,探究不同组分与 PP 的相互作用机制;进一步分析共热解产物结构、关键组分释放规律及轻质烯烃析出特性,阐明物料间协同效应与产物分布规律(图 2)。



a. 纤维素



b. 木质素

图2 纤维素木质素与聚丙烯 TG 与 DTG 图谱

Fig. 2 TG and DTG spectra of cellulose, lignin and polypropylene

热重分析表明,纤维素与木质素的热解行为存在显著差异。纤维素的主要热解失重区间较窄(291~385 °C),具有最高起始热解温度、最大失重速率(45.65%/min, 345 °C)和最低残余量(8.18%)。相比之下,木质素的失重区间则非常宽泛

(160~826 °C),贯穿整个升温过程,其最大失重速率最低(6.12%/min, 385 °C)且残余量最高(41.12%)。这些差异源于二者本征结构和化学性质的不同^[15]。木质素复杂的三维大分子芳香结构及其丰富的羟基和甲氧基侧链导致其热稳定性高、热解需更高能量,表现为宽泛的失重温度范围和更高的残余量^[16-17]。

在 MCM-41 催化剂的催化下,纤维素与聚丙烯的热解温度区间显著降低。与未添加催化剂的 XP 相比,热解温度区间下降 47~54 °C,最大失重峰温度亦下降 50 °C。当温度达到 378 °C 时,样品的热重分析 TG 及微分热重分析(derivative thermogravimetry, DTG)曲线变化趋于平缓,推测热解过程基本完成。分析结果表明,在催化剂作用下,催化剂促进了纤维素与聚丙烯热解区间的明显重叠,增强了该重叠温度区间内的协同反应。相较于非催化共热解,催化体系显著降低了热解温度区间,表明催化作用降低了反应的活化能。

2.2.2 FTIR 红外光谱分析

基于 DTG 分析确定的主要失重峰温度,采集对应点的傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)。通过分析各样品光谱中特征官能团吸收峰强度的变化,可追踪不同实验条件下基团的演变规律,进而阐明 3 种样品热解过程中的基团转化行为。依据 Lambert-Beer 定律,特定波数下官能团吸收峰强度(吸光度)的变化与其气相释放浓度呈线性正相关^[18],可反映含特定官能团挥发性产物的生成趋势。特定分子振动模式的特征吸收带分析:含氧组分:3700~3500 cm^{-1} (O—H), 1750~1650 cm^{-1} (C=O); 烃类产物:3100~3000 cm^{-1} (=C—H), 2950~2850 cm^{-1} (C—H); 气体产物:2349 cm^{-1} (CO_2), 2170 cm^{-1} (CO)。

从图 3 可看出 X、XP、XP-M 的 FTIR 图像大致相同,在 3500~4000 cm^{-1} 的波动峰带表示有 H_2O 的析出;在 2500~3000 cm^{-1} 的吸收峰以及 800~1200 cm^{-1} 的吸收峰判断出有烷烃、烯烃以及芳香烃的产出;600~750 cm^{-1} 的吸收峰以及 2200~2300 cm^{-1} 的吸收峰表示有明显的 CO_2 产出;在 1200~1500 cm^{-1} 的吸收峰以及 1600~1800 cm^{-1} 的吸收峰表示有酚类和醇类物质析出。如图 3b 所示,相较于纤维素、木质素单独热解释放的挥发性组分较少(主要包含苯环类、脂肪烃类、 CO_2 及酚类化合物)其热解产物以固体焦炭为主,挥发性产物产率较低。纤维素热解释放的 CO_2 显著高于木质素,表明其脱羧反应更为显著。木质素热解在低温阶段以芳香侧链脱羟基断裂为主,高温阶段则主要发生醚键断裂生成大分子酚类化合物^[19]。XP 与 MP 共热解过程中,于 2810~3000 cm^{-1} 波数范围内检测到— CH_2 —基团特征峰的显著增强,表明其释放量相较于单独热解体系明显提升;与此同时,含氧官能团的释放强度呈现系统性降低。该现象源于聚丙烯的引入导致原料有效氢碳比显著增加。通过对比纤维素单独热解与 XP 共热解体系的傅里叶变换红外光谱(FTIR)可明确识别聚丙烯组分对 C=O、C—O—C 及 R—O—H 基团特征峰的抑制作用。上

述规律表明,在共热解反应路径中,源自聚丙烯热裂解的 $\text{H}\cdot$ 及烷基自由基,选择性作用于纤维素衍生含氧化合物的关键解聚步骤(如醚键断裂、脱羰基及脱羟基反应),从而显著抑制酮类、醛类、羧酸类和醇类等含氧挥发性有机物(OVOCs)的形成。

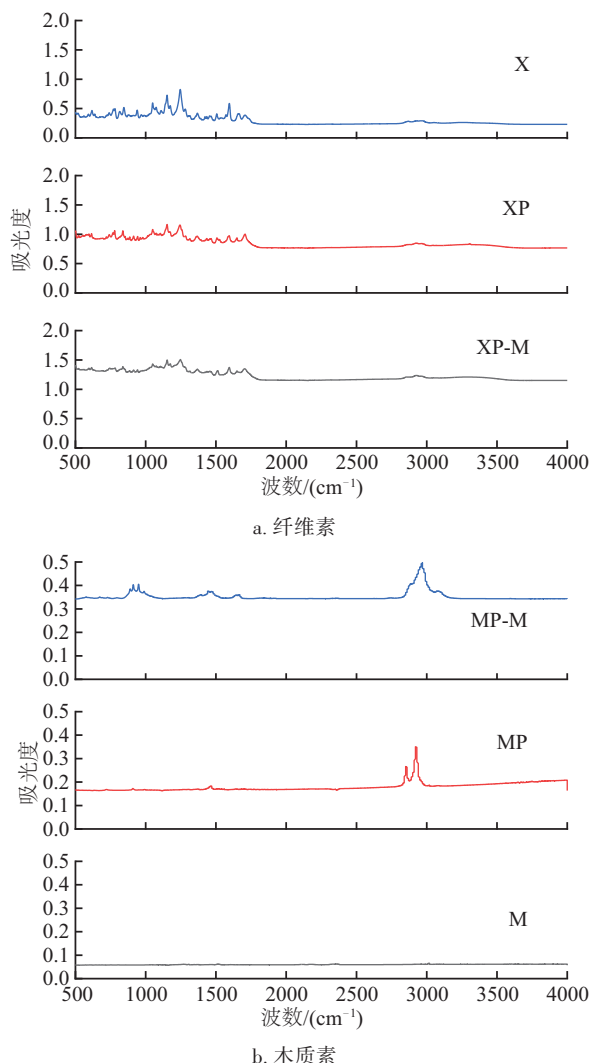


图3 纤维素木质素与聚丙烯催化共热解FTIR图
Fig. 3 FTIR diagram of catalytic co-pyrolysis of cellulose lignin and polypropylene

相较于非催化共热解体系,催化共热解过程诱导官能团释放模式发生显著重构: $-\text{CH}_2-$ 基团释放强度普遍抑制,而 3080 cm^{-1} (芳烃 $\text{C}-\text{H}$)、 1640 cm^{-1} ($=\text{CH}_2$)、 1460 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$)及 $1050\sim 850\text{ cm}^{-1}$ ($=\text{C}-\text{H}$)区域特征峰强度系统性增强;XP-M样品中 H_2O 、 CO_2 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 、 $\text{R}-\text{OH}$ 及 $\text{C}-\text{C}$ 基团释放强度显著提升,MP-M样品的基团释放温度区间则收敛至 $412\sim 468\text{ }^\circ\text{C}$ 。催化体系下纤维素/木质素热解释放特性与聚丙烯(PP)热解呈现趋同性,均表现为烯烃、烷烃及芳烃化合物选择性生成(取代单独热解主导的含氧产物),此现象与文献[20]结论一致。 $-\text{CH}_2-$ 基团抑制与 $=\text{CH}_2/-\text{C}=\text{C}-$

$\text{C}-\text{H}$ 基团协同增强证实MCM-41催化剂促进PP衍生脂肪烃中间体发生脱氢裂解转化为不饱和烃;XP-M样品中 $\text{C}=\text{O}/\text{C}-\text{O}-\text{C}/\text{R}-\text{OH}$ 释放增强表明PP强化纤维素初级产物向呋喃类、醛类、酮类及醇类的转化路径,二者协同效应显著提升;MP-M样品中芳烃释放强度达峰值,但含氧基团释放强度相对MP共热解未发生显著变化,此因木质素固有的高密度含氧芳环结构及其较低氧含量共同抑制热解含氧化合物释放。MCM-41的酸性位点催化含氧官能团的侧链断裂以及芳环的解聚与开环裂解反应,实现深度脱氧,并同时生成显著量级的活性自由基。这些自由基与聚丙烯(PP)衍生自由基发生协同级联反应,进一步驱动反应体系定向转化生成高附加值烃类产物。

2.2.3 纤维素木质素与聚丙烯催化共热解产物分析

根据热重-气相色谱-傅里叶变换红外光谱(TG-MS-FTIR)实验结果,相较于共热解过程,纤维素、木质素与聚丙烯(PP)在催化共热解中引入介孔分子筛MCM-41后,观察到含氧化合物的生成受到抑制,同时轻烃和芳烃的产量得到提升。然而,基于热重分析(TGA)的动力学研究表明,纤维素/木质素与聚丙烯(PP)在常规升温速率($10\sim 20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)下存在显著热解区间差异,其缓慢的挥发分释放过程导致分子间协同反应效率受限,且液相产物的二次裂解干扰了产物分布的精确解析。相比之下,热解-气相色谱/质谱联用技术(Py-GC/MS)通过快速热解模式,从而在化学键层面精准捕捉初级热解产物的演化路径。为此,本文综合TGA失重特性,选定 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 为催化共热解特征温度,通过Py-GC/MS技术系统深入探究不同改性催化剂作用下共热解过程的产物分布特性。

本实验分为2个大组(共10个小组):纤维素和木质素分别与聚丙烯混合并分别引入4种不同金属改性催化剂后在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下进行热解。10组实验分别记为:XP-M/Cu、XP-M/Fe、XP-M/Co、XP-M/Ni、XP、MP-M/Cu、MP-M/Fe、MP-M/Co、MP-M/Ni和MP。热解实验采用 $1\text{ mL}/\text{min}$ 流速的高纯氮气(99.999%)作为载气;反应器程序设定为以速率 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{ms}$ 快速升温至目标热解温度 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 并在此温度下恒温维持 30 s 。如图4所示,所有热解生成的挥发性产物通过在线气相色谱-质谱联用仪(GC/MS)进行实时分析。其中色谱分析使用TR-35MS毛细管柱($30\text{ m}\times 0.2\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$),载气同样为高纯氮气(99.999%),流速 $1\text{ mL}/\text{min}$,分流比设定为 $1:80$;为避免裂解产物冷凝,进样口及传输管线温度均控制为 $250\text{ }^\circ\text{C}$;气相色谱柱温箱程序为: $50\text{ }^\circ\text{C}$ (保持 4 min),随后以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 并在 $280\text{ }^\circ\text{C}$ 下保持 20 min 。质谱分析采用电子轰击离子源(EI),电子能量为 70 eV ,扫描范围为质荷比为 $50\sim 400$ (全扫描模式)。裂解产物的组成鉴定基于NIST标准谱库与Wiley谱库的匹配结果,并参考相关文献数据进行确认。

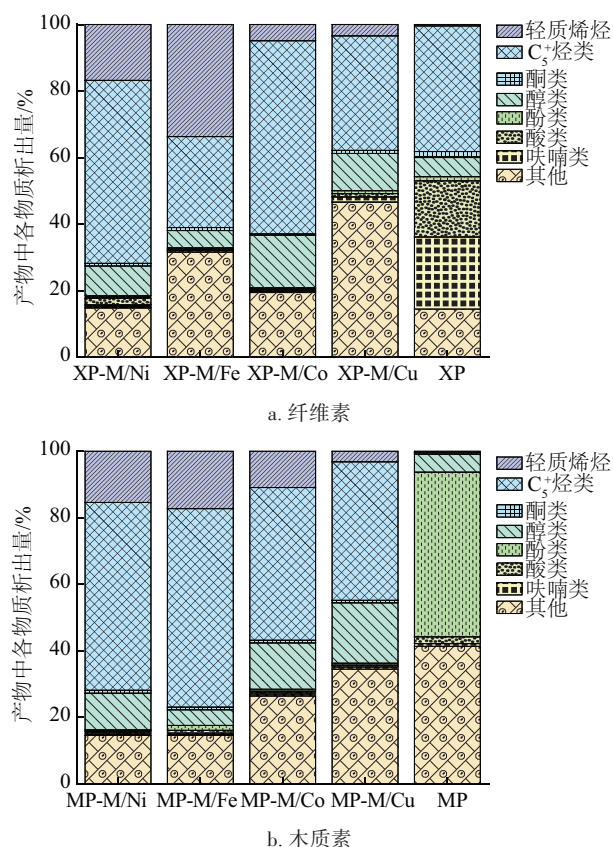


图4 不同改性催化剂催化纤维素木质素与PP共热解的物质析出占比

Fig. 4 Percentage of substances precipitated from co-pyrolysis of cellulose, lignin and PP catalyzed by different modified catalysts

实验表明,XP组热解产物中醛类及酮类等含氧化合物的选择性显著高于预期,表明聚丙烯(PP)掺混比例的增加未能有效提升纤维素衍生物的协同脱氧效率。该现象源于双组分热解动力学失配:纤维素主热解阶段(300~370 °C)优先释放的挥发分在PP裂解温区(450~550 °C)前已完成脱羧反应,导致分子间氢转移反应受限。当纤维素添加量低时,MCM-41催化剂介导的PP脱氢反应生成的活性氢不足以支撑含氧中间体的深度加氢脱氧,致使液相产物中羧酸类化合物(如乙酸)产率提升。相较于纤维素与聚丙烯共热解实验组,其他4个引入金属改性催化剂组均有烯烃及芳香烃析出,在催化剂作用下,短链烯烃的析出占比从无催化剂时的0.41%分别增加到16.61%、32.84%、4.85%和3.4%。MP-M/Fe中烯烃析出占比最高,达到59.68%,XP-M/Fe中轻质烯烃析出占比最高,达到32.84%。实验结果说明在实验温度为650 °C时,引入催化剂后大分子中间产物裂解加强,同时协同作用加强,如小分子羧酸、醛等在H·自由基作用下的脱水反应,液相中含氧产物分布相似,但析出占比大大降低。金属改性MCM-41催化剂(Cu/Fe/Co/Ni)显著抑制了酸类化合物的生成,其选择性由非催化体系的16.73%降至0.37%~1.91%。

该现象归因于:Brønsted酸位通过质子化作用促进羧酸的脱羧反应,将羧酸转化为酮类化合物,提升了油品热值及pH值;Lewis酸位催化醛类脱羧及醇类脱水;Brønsted酸位介导的脱羧反应与脱氢反应协同作用,促使氧元素以H₂O、CO及CO₂形式脱除,生物油氧含量降低;催化体系中酮/醛类相对含量降低,而醇类占比提升,反映了酸性位点对脱氧路径的选择性调控(脱羧>脱羧>脱水)^[13]。进一步分析表明,金属改性MCM-41催化剂通过介孔结构重构与酸性位点强化显著提升二次裂解效率,PP衍生的C₂₁长链烷烃在限域孔道内通过β-断裂生成短链烯烃,其产率随催化剂类型差异显著(Cu、Fe、Co、Ni改性分别为15.37%、17.24%、10.83%、3.14%);PP裂解生成的H·自由基促进了纤维素衍生含氧中间体的脱羧与脱羧;木质素酚类化合物(MP组占比49.48%)在Brønsted酸位催化下发生脱甲氧基反应,转化为低氧含量的烷基酚;烷烃(C₁₀~C₁₈)与烯烃(C₃~C₆)总占比提升至30%~45%(Fe-M体系最高),液相产物的H/C_{eff}比由0.8增至1.35;羧酸类化合物选择性由非催化体系的16.73%降至≤1.91%,酮类与醛类同步减少,醇类占比提升。分析协同作用机制,金属-载体强相互作用通过电荷转移优化活性位电子态,促进脱氢反应;短链烯烃在酸性位点介导下经质子化环化生成单环芳烃,C₅烃产率达51%±3%。

实验研究表明,金属改性MCM-41催化剂显著提升共热解体系中烃类产率,其核心机制源于烯烃介导的芳构化路径。基于李翔宇等^[21]提出的烃池机理,该过程涉及以下关键步骤:1)含氧中间体转化:纤维素热解衍生的醛类(如糠醛)、酮类(如环戊酮)及呋喃糖通过催化剂介孔(3.8~4.5 nm)限域作用,经历脱水、脱羧及低聚反应,形成C₁₀⁺大分子烃类前驱体;2)碳正离子烃池形成:受限孔道促使大分子前驱体滞留于Brønsted酸位附近,通过质子化作用生成碳正离子活性中间体;3)芳构化路径分异:烯烃池机理:长链烯烃(C₁₀⁺)在Lewis酸位催化下发生β-断裂,生成C₃~C₅短链烯烃;芳烃池机理:碳正离子中间体通过质子化环化与脱氢反应有效氢碳比为1.35)生成单环芳烃;文献^[22]进一步阐释,催化剂酸性位点(Brønsted/Lewis)通过调控甲基化-裂解平衡,优化烯烃链长分,同时抑制焦炭生成。

热解产物脂肪烃的碳数分布特征如图5所示。其中,XP-M/Fe组中C₃~C₄组分峰面积显著提高至3.3×10⁷,而XP-M/Ni与MP-M/Ni组则分别使C₅~C₁₁组分丰度提升至1.1×10⁸和1.9×10⁷。Fe改性催化剂表现出优异的长链烃裂解性能,不仅获得了更高的短链烃产量,同时显著降低了C₂₁长链烃的产量;该现象源于Fe形成的强酸位通过高效氢抽提作用生成高活性正碳离子中间体,加速双分子氢转移反应,致使长链烃C—C键断裂效率提升。改性MCM-41中催化烃类裂解的酸位点密度显著增加,系统性增强了长链烃裂解效能;而Co与Cu改性则特异性提升了烷烃产率,证实强酸位点在

促进聚烯烃发生单分子裂解与双分子氢转移反应的同时显著诱导中间产物的非选择性二次裂解。鉴于木质素与聚丙烯共热解产物以酚类化合物为主,其脂肪烃产物仅含少量烯烃(如角鲨烯)。分析进一步证实经过金属改性后,催化剂通过促进氢抽提、生成活性中间体并加速 Diels-Alder 反应及氢转移反应,驱动了长链烃的短链化进程。

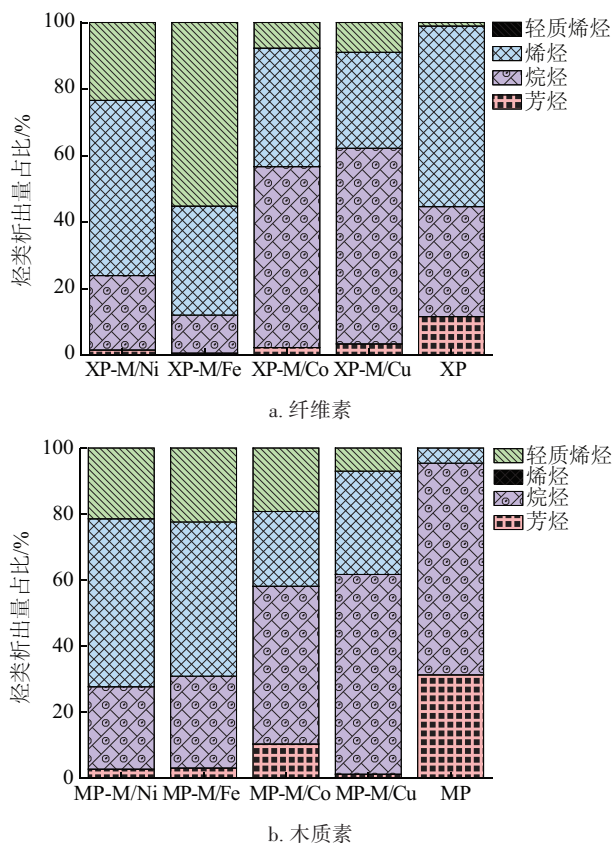


图5 纤维素木质素与PP催化共热解脂肪烃类产物析出量
Fig. 5 Amount of aliphatic hydrocarbon products from catalytic co-pyrolysis of cellulose, lignin and PP

3 结 论

1)金属改性 MCM-41 催化剂的表征表明:Co/Ni 改性样品在 37° 和 64° 出现微量金属氧化物衍射峰,但未破坏载体骨架结构;所有改性催化剂均呈现孔径增大与孔容上升,而比表面积降低。结合热解性能数据,孔结构优化可能促进了挥发分扩散与催化剂表面接触,进而提了升热解效率。

2)TG-FTIR 分析显示:催化剂使纤维素-聚丙烯共热解失重峰向低温区耦合偏移,表明协同作用增强。MCM-41 显著抑制含氧基团(—OH、C=O 等)释放,同时促进了烃类产物生成。

3)650 °C催化共热解产物分布分析得出:MP-M/Fe:长链烯烃占比最高(59.68%);XP-M/Fe:轻质烯烃占比最高(32.84%);XP-M/Co:烷烃占比最高(34.22%)。金属改性催化剂强化了大分子裂解与自由基协同作用,抑制了脱氢缩合/炭化。

4)脂肪烃析出量规律:纤维素大于木质素,尤其是 C₁₁ 以下组分。表明纤维素热解中活性中间体与催化剂孔隙的相互作用更强,有效促进了含氧化合物向脂肪烃转化。

[参考文献]

- [1] SHELDON R A. Green and sustainable manufacture of chemicals from biomass: state of the art [J]. Green chemistry, 2014, 16(3): 950-963.
- [2] CHEN X, CHE Q F, LI S J, et al. Recent developments in lignocellulosic biomass catalytic fast pyrolysis: strategies for the optimization of bio-oil quality and yield [J]. Fuel processing technology, 2019, 196: 106180.
- [3] TORO-TROCHEZ J L, DE HARO DEL RÍO D A, SANDOVAL-RANGEL L, et al. Catalytic fast pyrolysis of soybean hulls: focus on the products [J]. Journal of analytical and applied pyrolysis, 2022, 163: 105492.
- [4] ANSARI K B, KAMAL B, BEG S, et al. Recent developments in investigating reaction chemistry and transport effects in biomass fast pyrolysis: a review [J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2021, 150: 111454.
- [5] LIZA M T, MELV X J W, JIUAN J C, et al. Co-pyrolysis of oil palm trunk and polypropylene: pyrolysis oil composition and formation mechanism [J]. South African journal of chemical engineering, 2023: 348-358.
- [6] LIU P Q, HUANG J H, YANG K, et al. Exploring the reaction chemistry of biomass upgrading over HZSM-5 catalyst through model compounds [J]. Fuel, 2022, 312: 122874.
- [7] WANG K G, KIM K H, BROWN R C. Catalytic pyrolysis of individual components of lignocellulosic biomass [J]. Green chemistry, 2014, 16(2): 727-735.
- [8] 马中青, 丁紫霞, 李道然, 等. 纤维素生物质与废塑料共催化热解制取富烃液体燃料的研究进展 [J]. 燃料化学学报(中英文), 2024, 52(3): 438-451.
- [9] MA Z Q, DING Z X, LI X R, et al. Recent progress on co-catalytic fast pyrolysis of biomass and waste plastics to produce hydrocarbon-rich liquid fuels [J]. Journal of fuel chemistry and technology, 2024, 52(3): 438-451.
- [10] GRAMS J, JANKOWSKA A, GOSCIANSKA J. Advances in design of heterogeneous catalysts for pyrolysis of lignocellulosic biomass and bio-oil upgrading [J]. Microporous and mesoporous materials, 2023, 362: 112761.
- [11] DHAL J P, DASH T, HOTA G. Iron oxide impregnated mesoporous MCM-41: synthesis, characterization and adsorption studies [J]. Journal of porous materials, 2020, 27(1): 205-216.
- [12] CHI Y C, XUE J J, ZHUO J K, et al. Catalytic co-

- pyrolysis of cellulose and polypropylene over all-silica mesoporous catalyst MCM-41 and Al-MCM-41[J]. *Science of the total environment*, 2018, 633: 1105-1113.
- [12] ZHAO Y R, LI H, CHEN G Q, et al. Catalytic depolymerization of lignin by metal and metal oxide: a review [J]. *Environmental pollutants and bioavailability*, 2023, 35(1): 2263168.
- [13] LI K, WANG B, BOLATIBIEKE D, et al. Catalytic fast pyrolysis of biomass with Ni-P-MCM-41 to selectively produce levoglucosenone [J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2020, 148: 104824.
- [14] HERTZOG J, GARNIER C, MASE C, et al. Fractionation by flash chromatography and molecular characterization of bio-oil by ultra-high-resolution mass spectrometry and NMR spectroscopy [J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 2022, 166: 105611.
- [15] YANG H P, YAN R, CHEN H P, et al. In-depth investigation of biomass pyrolysis based on three major components: hemicellulose, cellulose and lignin [J]. *Energy & fuels*, 2006, 20(1): 388-393.
- [16] MCKENDRY P. Energy production from biomass (part 1): overview of biomass[J]. *Bioresource technology*, 2002, 83(1): 37-46.
- [17] RAO T R, SHARMA A. Pyrolysis rates of biomass materials[J]. *Energy*, 1998, 23(11): 973-978.
- [18] CHEN W H, HO K Y, ANIZA R, et al. A review of noncatalytic and catalytic pyrolysis and co-pyrolysis products from lignocellulosic and algal biomass using Py-GC/MS [J]. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 2024, 134: 51-64.
- [19] BREBU M, SPIRIDON I. Co-pyrolysis of LignoBoost® lignin with synthetic polymers [J]. *Polymer degradation and stability*, 2012, 97(11): 2104-2109.
- [20] 朱小明, 闫常峰, 郭常青, 等. 催化剂 Ni-Cu/SrCeO₃ 在乙醇水蒸气重整制氢的催化研究[J]. *太阳能学报*, 2012, 33(5): 878-881.
- ZHU X M, YAN C F, GUO C Q, et al. Hydrogen production reserach by steam reforming of ethanol over Ni-Cu/SrCeO₃ catalyst[J]. *Acta energiae solaris sinica*, 2012, 33(5): 878-881.
- [21] LI X Y, SU L, WANG Y J, et al. Catalytic fast pyrolysis of Kraft lignin with HZSM-5 zeolite for producing aromatic hydrocarbons [J]. *Frontiers of environmental science & engineering*, 2012, 6(3): 295-303.
- [22] 李延吉, 赵明, 李明泽, 等. 改性 HZSM-5 催化玉米秸秆与 HDPE 共热解制轻质芳烃[J]. *太阳能学报*, 2023, 44(4): 238-246.
- LI Y J, ZHAO M, LI M Z, et al. Modified HZSM-5 catalyzed co-pyrolysis of corn stover and HDPE to btexn [J]. *Acta energiae solaris sinica*, 2023, 44(4): 238-246.

SIMULATION STUDY OF CO-PYROLYSIS OF CELLULOSE LIGNIN AND POLYPROPYLENE TO PRODUCE BIO-OIL CATALYZED BY METAL MODIFIED MCM-41

Li Yanji, Song Zhaohui, Wang Lei, Yu Xiang, Wu Yutong

(Liaoning Provincial Key Laboratory of Clean Energy, Faculty of Energy and Environment, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: In this paper, MCM-41 mesoporous molecular sieve catalysts modified by Cu, Fe, Co and Ni elements were prepared by impregnation method. XRD and BET characterization analyses were carried out on the modified catalysts to explore the physicochemical structures and other characteristics of catalysts modified by different metals. The effects of co-pyrolysis of cellulose, lignin and polypropylene (PP) on the synergistic reaction and the distribution of pyrolysis products were investigated by TG-FTIR and Py-GC/MS. The results show that MCM-41 can promote the reaction between biomass and PP, and the yields of aromatics and light hydrocarbons are increased. Compared with MCM-41, modified MCM-41 can promote the precipitation of light olefins, C₅~C₁₁ aliphatic hydrocarbons and aromatics. Cu, Fe and Co modification can promote the formation of monocyclic aromatics. Compared with MCM-41, MP-M/Fe has the highest proportion of olefin precipitation, reaching 59.68%, and XP-M/Fe has the highest proportion of light olefin precipitation, reaching 32.84%. XP-M/Co has the highest proportion of alkane precipitation, reaching 34.22%. The proportion of other groups of alkenes and alkanes in the pyrolysis products increases.

Keywords: biomass; pyrolysis; polypropylenes; metal modified MCM-41; bio-oil; product distribution; characterization