

金属改性催化剂对松木屑液化效果的影响

程明杨, 袁兴中^{*}, 曾光明, 佟婧怡, 王立华, 李辉, 丁艳敏

(湖南大学环境科学与工程学院, 长沙 410082)

摘要: 在 1 L 反应釜中对松木屑进行液化试验, 采用 3 种不同溶剂提取固液混合物, 从而得到 4 相油产物。同时研究了反应温度、催化剂对各相产率和组成的影响。研究结果表明, 未加催化剂时, 在 320℃ 条件下可获得最大油产率; 在 300℃ 条件下使用 4 种不同催化剂, 经分析得出负载 Fe^{3+} 的分子筛催化剂表现出最好的催化效果, 产油率达到 42.8%, 与未加催化剂相比生物油产率提高了 9.7%, 渣产率降低了 5.8%。采用气质联用 (GC-MS) 对生物油组分进行分析, 结果表明: 与未加催化剂相比, 改性分子筛可以使生物油中中链化合物所占比例明显减小, 而主要物质 2,6-二丁基基甲苯 (BHT) 的比例显著提高, 达到 50% 以上。添加金属改性催化剂提高了生物质的产油率而且为生产高附加值的化工产品提供了新途径。

关键词: 生物质, 液化效果, 金属催化剂, 反应温度

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2009.08.038

中图分类号: TK6

文献标识码: A

文章编号: 1002-6819(2009)-8-0210-05

程明杨, 袁兴中, 曾光明, 等. 金属改性催化剂对松木屑液化效果的影响[J]. 农业工程学报, 2009, 25(8): 210—214.
Cheng Mingyang, Yuan Xingzhong, Zeng Guangming, et al. Effect of metal-modified catalyst on liquefaction of pine sawdust[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(8): 210—214. (in Chinese with English abstract)

0 引言

生物质^[1-5]是一种可再生无污染的资源, 其来源广泛, 开发潜力巨大。生物质可以用来生产液态、气态燃料。联合国粮农组织的研究报告指出, 到本世纪中叶生物质将提供全世界 20% 的电力和 40% 的燃料, 这将是世界能源结构的一次重大变革^[6]。若能用其制取含有某种化工原料浓度较高的生物油, 通过精制^[7-8]获得高纯度化工产品, 则具有更大的经济价值和良好的应用前景。

近年来国内外对分子筛催化剂^[9-10]研究较多, Thring R W^[11]等发现分子筛可以提高生物油中酚类物质的含量。但将改性分子筛催化剂应用于生物质精制化工产品的研究鲜有报道。本文以水为溶剂, 以常见生物质松木屑为原料, 根据不同溶剂溶解能力不同, 将松木屑液化所得生物油产物用 3 种溶剂 (乙醚、乙酸乙酯、四氢呋喃) 提取, 分析反应温度对各相产率、固体残渣的影响及它们之间的内在联系, 得出获取每相最大产率所需反应温度值, 以及获得不同种类目标产物较多时所需的适宜温度范围。尝试以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和分子筛为载体, 利用镍和铁离子

对其进行改性处理, 研究金属改性催化剂对生物油产率及组成的影响, 并对分子筛催化剂应用于生物油的精制、生产有应用价值的化工产品进行探索, 旨在筛选出有利于生物油组分优化的理想催化剂, 为生物油的产业化应用提供参考。

1 试验部分

1.1 原料

试验原料松木屑取自长沙郊区木材加工厂, 粒径小于 20 目, 烘干后置干燥器中备用。松木屑的热值为 $14.235 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 其化学成分和元素组成见表 1。所用试剂无水乙醚、乙酸乙酯、四氢呋喃产自天津大茂化工厂, 均为分析纯。

表 1 松木屑的化学成分和元素组成
Table 1 Chemical and elemental compositions of pin sawdust

化学成分			元素组成					%
木质素	纤维素	半纤维素	C	H	O	N	S	
20.524	48.048	13.170	41.92	6.023	47.884	3.848	0.325	

1.2 催化剂的制备

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 0.5 nm, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 产自江阴助剂厂, 球形, 粒径为 3 mm。

采用两步离子交换法制备催化剂。将计量的 HZSM-5 分子筛或 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 加入 0.5 mol/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 80℃ 恒温搅拌交换 2 h 后用去离子水充分洗涤, 120℃ 下烘干, 最后在 500℃ 下焙烧 3 h, 得到一次交换的

收稿日期: 2008-11-17 修订日期: 2009-06-07

基金项目: 国家自然科学基金 (50678062); 教育部科学研究重点项目 (108100) “木质纤维素在超/亚临界协同溶剂中的行为及其催化液化机理研究”

作者简介: 程明杨 (1983—), 男, 河北省宽城县人, 主要从事生物质资源化的研究。长沙 湖南大学环境科学与工程学院, 410082。

Email: chengmingyang2003@yahoo.com.cn.

*通信作者: 袁兴中 (1963—), 男, 湖南祁阳人, 教授、博士生导师, 主要从事固体废物资源化的研究工作。长沙 湖南大学环境科学与工程学院, 410082。Email: yxz@hnu.cn

样品。得到的样品重复上述操作步骤（包括焙烧）得到两次交换的样品，制备的样品分别命名为 NiHZSM-5、FeHZSM-5、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 。

1.3 试验装置和流程

GSH 型间歇式磁力搅拌高压反应釜，由山东威海宏协化工机械有限公司提供，容积 1 L，最高工作压力 40 MPa，反应过程中的温度、加热速率及磁力搅拌器转速均可实现自动控制。

取 15 g 木屑，用 100 mL 去离子水溶胀 12 h，将充分溶胀后的原料以及催化剂（根据需要与否添加）加入反应釜中，同时投加 100 mL 去离子水。使反应釜以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升至所需温度后，迅速将其从加热系统中取出，通冷却水降至室温，处理流程如图 1 所示。排出反应釜内的气体，将釜内所有液体产物和固体产物取出，进行真空抽滤，产物分成固液两相。固相用四氢呋喃抽滤清洗，直至固相中的油产物全部被溶解，所得液体产物定义为四氢呋喃相，固体产物（残渣）置于 105°C 恒温烘箱中干燥 24 h。液相用乙醚萃取，分离后得到乙醚相，余下的水相继续用乙酸乙酯萃取，得到乙酸乙酯相和水相。将四氢呋喃相、乙醚相、乙酸乙酯相、水相按照各相旋转蒸发的先后顺序分别在 35 、 17 、 40 、 70°C 旋转蒸发至液体变为单一相流体，将所得 4 种油产物置于 50°C 恒温烘箱中干燥 24 h，得到油 1、油 2、油 3、油 4。将所得油产物及残渣用电子天平称量。油产率及渣产率定义如下：

油 1 产率 = 油 1 的质量 (g) / 15 g 原料 $\times 100\%$

油 2 产率 = 油 2 的质量 (g) / 15 g 原料 $\times 100\%$

油 3 产率 = 油 3 的质量 (g) / 15 g 原料 $\times 100\%$

油 4 产率 = 油 4 的质量 (g) / 15 g 原料 $\times 100\%$

总产率 = 油 1 产率 + 油 2 产率 + 油 3 产率 + 油 4 产率

渣产率 = 残渣的质量 (g) / 15 g 原料 $\times 100\%$

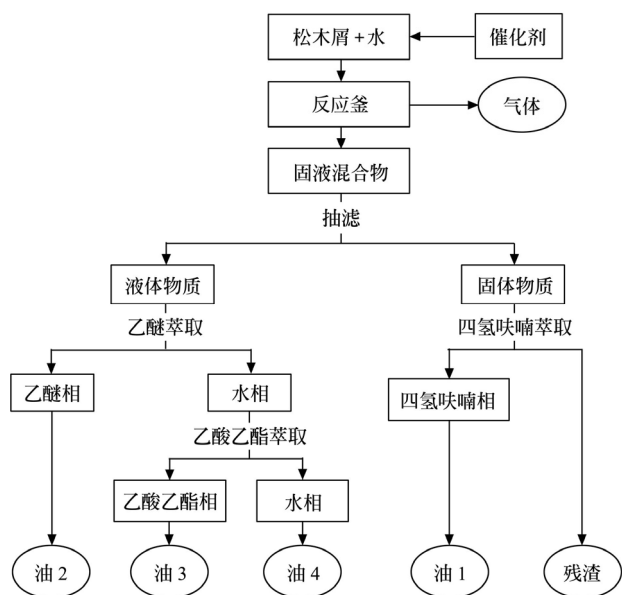


图 1 分离和提取流程

Fig.1 Separation and extraction procedure

1.4 生物油的 GC-MS 分析

利用美国菲尼根公司的Polaris Q型气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 分析产物组成。色谱条件：色谱柱为 DB-1 ($30\text{ m} \times 0.25\text{ mm}$, $0.25\text{ }\mu\text{m}$)，载气为 N_2 ，柱前压 3.00 kPa ，气化室及检测室温度均为 290°C 。质谱条件：电离电压 70 eV ，电离电流 3.4 A ，倍增电压 1.4 kV ，质量扫描范围 $40 \sim 450\text{ amu}$ ，用“面积归一法”进行定量。

2 结果与分析

影响生物质液化的因素很多，如反应温度、反应停留时间、压力、溶剂和添加催化剂情况、加热速率、所用生物质种类等，其中反应温度的影响较为明显。本文利用不同提取溶剂将生物油分为四相，对温度的影响进行研究以考察反应温度和不同催化剂对油产率的影响，同时对产物进行 GC-MS 分析，探索催化剂对产物组成的影响。

2.1 反应温度的影响

反应温度是影响生物质液化的关键因素。油产率、渣产率随温度变化情况如图 2 所示。从图中可以看出，试验中 320°C 条件下生物油总产率最高达到 36.0% ，高于或低于此温度时总产率变小，随反应温度升高，渣产率先减小后增加，在 340°C 得到最小渣产率为 11.7% 。这主要是由生物质的结构^[12]决定的，生物质主要由半纤维素、纤维素和木质素 3 种成分组成，半纤维素和纤维素在 225°C 开始分解，木质素在 255°C 开始分解。在亚临界和超临界温度下主要发生水解反应和热解反应。温度低时，木质素软化程度低，不能有效地反应，反应产生的油主要来自半纤维素和纤维素的分解，如图 2 所示， 260°C 时与高温阶段相比，只有油 3 和油 4 产量相对较高，渣产率则高达 44.4% ；随着温度逐渐升高，生物质的 3 种组分都加快了分解， 320°C 时油 1、油 2、油 3 的产率均达到了最大值。 340°C 时由于温度较高，分解比较完全，因此渣产率最低，由于产生了大量气体，总产量较 320°C 时有很大降低；温度过高时，由于中间产物发生结焦，导致渣产率提高，且再聚合作用的几率增大，同时产生气体较多，从而总产率降低。在 360°C 和 380°C 下总产率分别为 18.5% 和 19.8% ，渣产率与 340°C 时相比则有所提高。

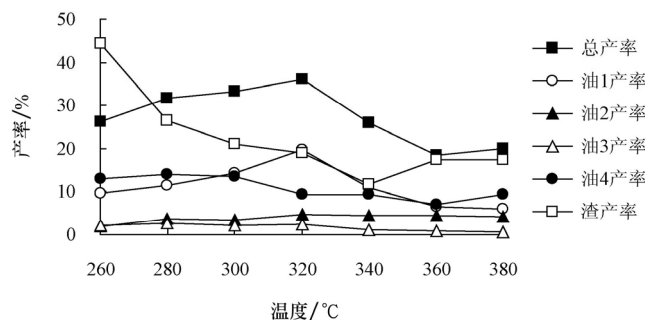


图 2 温度对产率影响

Fig.2 Influence of reaction temperature on the yield rates

在 260~320℃ 范围内, 随温度升高, 油 2 产率提高, 320℃ 时最高达到 4.7%, 320℃ 以后, 油 2 产率随温度升高而有所降低, 是由于少量油 2 产物转化为气体。油 3 和油 4 的产率总体趋势则是随着温度升高而降低, 二者均在 280℃ 获得最大产率分别为 2.5% 和 14.1%, 这两相油主要是小分子物质, 随着温度升高, 它们容易转化为气体, 380℃ 时油 3 和油 4 产率分别降为 0.6% 和 9.3%。油 1 产率随温度升高的变化趋势为先升高后降低, 在 320℃ 达到最大值为 19.8%, 油 1 成分主要是大分子物质, 温度高于 320℃, 由于重聚合作用, 更易转化为固体残渣。由此可见, 在较低温度下 (260~320℃) 油 3 和油 4 的得率较高, 而油 2 则在较高温度 (320~360℃) 得率较高。通过以上分析, 发现在 300~320℃ 生物油的总产率以及各相的产率较高, 这表明该反应温度范围有利于生物油制取。

2.2 催化剂的影响

催化剂不仅可以改变生物油的产率, 还可以显著地影响其分布情况。图 3 为木屑在不同催化剂 (均为 1 g)、300℃ 条件下催化液化结果。从图中可以看出, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 为催化剂时, 与未加催化剂相比, 除油 4 外, 其它油相都有不同程度提高, 其中油 2 提高较为明显, 均由未加催化剂的 3.4% 提高到 4.6%。催化剂 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}$ 作用下的总产率和油 1 产率比 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 明显高, 这说明铁比镍能更有效的促进生物油产率的提高。郭贵全^[13]在相关研究中也指出三价铁离子能显著提高生物油产率的结论。改性分子筛催化剂对木屑的液化有很大的促进作用, 在催化剂 NiHZSM-5 和 FeHZSM-5 作用下, 总产率与未加催化剂相比提高了 8.8% 和 9.7%, 分别达到 41.9% 和 42.8%, 渣产率由未加催化剂时的 20.9% 分别降为 15.5% 和 14.7%, 改性分子筛催化剂较以 Al_2O_3 为载体的改性催化剂相比有很大的优越性。这是由于沸石分子筛与球型三氧化二铝相比具有更大的比表面积, 其自身所具有的温和酸性, 规则的孔道结构, 使其在生物质催化裂解过程中显示出较好的催化裂解性能。Yin Changlong^[10]也得出了类似的研究结论。

此外, 这两种改性分子筛催化剂还能影响生物油的分布, 主要表现为油 1、油 2、油 3 的产率都有不同程度的提高。油 1 产率由 14.3% 提高到 23.1% 和 23.3%; 油 2 产率由 3.4% 提高到 4.7% 和 4.5%; 油 3 产率由 2.0% 提高到 3.1% 和 3.2%; 而油 4 的产率则有所降低, 由未加催化剂时的 13.5% 降到 11.1% 和 11.8%。这说明分子筛催化剂具有形状选择性和芳构化性能, 它限制了进出沸石孔道网络的扩散分子的形状和大小。油 4 中水溶烃类物质的含量较多, 油 3 则以含有苯环的酚类衍生物为主, 在分子筛的作用下, 油 4 中的部分烃类物质转化为含有苯环的酚类物质, 油 3 产率得以提高。Iliopoulou E F^[14]也得出以中孔分子筛 Al-MCM-41 为催化剂可以提高酚类物质产量的结论。通过比较这 4 种改性金属催化剂对产率的影响,

FeHZSM-5 表现出最好的催化效果, 有利于生物油产率的提高。

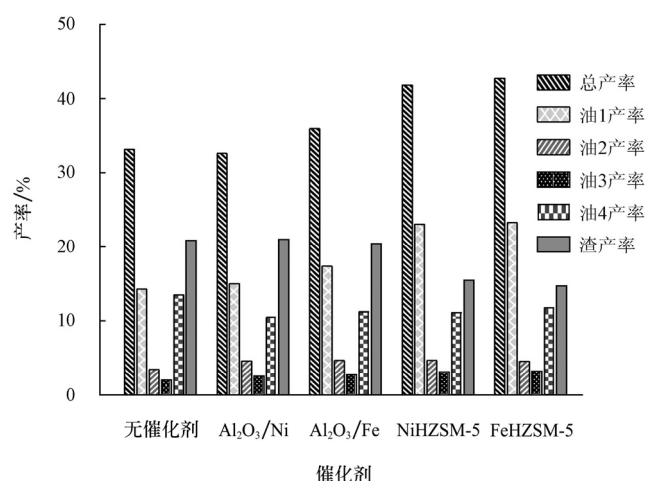


图 3 催化剂对产率影响

Fig.3 Influence of catalyst on the yield

2.3 添加催化剂对生物油组分的影响

试验考察了未添加催化剂和以 FeHZSM-5 为催化剂的四相产物的组成。结果表明, 添加催化剂后, 各相油中长链化合物比例均明显减小, 化合物的种类显著减少, 主要物质的质量分数得到较大程度的提高。总体而言, 油 1 主要是大分子物质, 油 2 和油 3 中小分子物质的含量较多。

如表 2 所示, 为未加催化剂和添加催化剂 FeHZSM-5 后油 1 的主要组分的 GC-MS 分析。未加催化剂的油 1 成分非常复杂, 主要为酮、酚、苯类衍生物, 其中以酚类物质的比例最大。检测到的主要成分有 6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮、1,4-二甲氧基-2-甲基-苯、2,6-二叔丁基羟基甲苯、2-甲氧基-5-甲基-苯酚。添加催化剂的油 1 与未加催化剂相比, 未检测到酮类物质 6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮、酚类物质 2-甲氧基-4-丙基-苯酚, 但产生了新的物质对-乙基-二苯基甲烷、苯酚、3-羟基-4-甲氧基-苯甲醛、3,5-二甲苯-苯甲醛, 可见醛类组分增多, 而复杂的长链化合物减少, 如联苯化合物 3,4-二乙基联苯、1-甲氧基-4,4a,5,6,7,8-六氢萘-2(3H)-酮均未检测出。

从表 2 可以看出, 油 1 中所占比例最大的物质为 2,6-二叔丁基羟基甲苯 (BHT)。它是已知的最重要的酚类抗氧化剂之一, 在工业生产中常被用作食品添加剂, 化妆品和医药稳定剂, 用于抑制或延缓塑料、橡胶的氧化降解, 用途极其广泛, 具有重要的经济价值^[15]。添加催化剂 FeHZSM-5 后油 1 中 BHT 的比例得到很大程度的提高, 由未加催化剂时的 20.44% 提高到 53.12%, 可见改性分子筛 FeHZSM-5 的加入有利于生物油的精制。BHT 含有木质素的基本组成单元丙基苯, 这说明 BHT 很可能是由木质素在高温作用下分解形成的, 由此推测分子筛催化剂对木质素的降解有极大地促进作用。

表 2 油 1 中各主要组分的 GC-MS 分析

Table 2 Main components with/without catalyst for the oil 1 by GC-MS analysis

序号	保留时间/min	检索名称	中文名称	相对峰面积/%	
				无催化剂	FeHZSM-5
1	6.92	5-Hepten-2-ol,6-methyl-	6-甲基-5-庚烯-2-醇	0.66	0.09
2	10.17	Phenol	苯酚	—	4.24
3	10.75	1-Methoxy-1,4-cyclohexadiene	1-甲氧基-1,4-环己二烯	2.44	—
4	11.55	6-Methyl-3,5-heptadiene-2-one	6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	9.08	—
5	12.74	2-methoxy-Phenol	2-甲氧基-苯酚	3.31	4.01
6	13.17	2-Methoxy-5-methyl phenol	2-甲氧基-5-甲基-苯酚	9.83	0.77
7	15.96	3,5-dimethyl-Benzaldehyde	3,5-二甲基-苯甲醛	—	0.72
8	17.88	1,4-dimethoxy-2-methyl-Benzene	1,4-二甲氧基-2-甲基-苯	12.40	2.51
9	19.23	3-hydroxy-4-methoxy-Benzaldehyde	3-羟基-4-甲氧基-苯甲醛	—	6.33
10	20.31	2-methoxy-4-propyl-Phenol	2-甲氧基-4-丙基-苯酚	2.51	—
11	21.63	à-ethyl-4-methoxy-Benzene methanol	α-乙基-4-甲氧基-苯甲醇	0.68	1.17
12	22.60	(E)-2-methoxy-5-(1-propenyl) Phenol	(反)-2-甲氧基-5-(1-丙烯基)苯酚	3.61	2.05
13	23.35	2(3H)-Naphthalenone,4,4a,5,6,7,8- hexahydro-1-methoxy-	1-甲氧基-4,4a,5,6,7,8-六氢萘-2(3H)-酮	0.73	—
14	24.48	Butylated Hydroxy toluene	2,6-二叔丁基羟基甲苯	20.44	53.12
15	26.16	p-Ethylidiphenyl methane	对-乙基-二苯基甲烷	—	2.26
16	28.71	1,1'-Biphenyl,3,4-diethyl-	3,4-二乙基联苯	0.93	—
总面积				66.62	77.27

3 结论与讨论

1) 不同的油相获得最大油产率所需反应温度有差异,较低温度有利于油 3 和油 4 的获得,较高温度可以获得更多的油 2 产品,高温阶段,油 1 更易转化为固体残渣。通过 GC-MS 分析得知油 1 主要是大分子物质,油 2 和油 3 小分子物质的含量较多,这就可以通过控制相应的反应温度更多地获取所需产物,为生物油的精制提供了有益的参考。

2) 以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体的催化剂虽不能大幅度提高生物油总产率,但可以改变其分布。以分子筛为载体的催化剂的加入可以提高生物油产率,降低固体残渣生成量,有效地促进木质素降解。用 FeHZSM-5 催化液化松木屑,油 1 中主要物质 BHT 所占比例达到 50%以上,为利用生物质获取高附加值产品提供有效可行的途径。

[参 考 文 献]

[1] Zhang Qi, Chang Jie, Wang Tiejun, et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research[J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(1): 87—92.

[2] Yuan Xingzhong, Li Hui, Zeng Guangming, et al. Sub- and supercritical liquefaction of rice straw in the presence of ethanol-water and 2-propanol-water mixture[J]. Energy, 2007, 32 (11): 2081—2088.

[3] 朱灵峰, 杜磊, 李新宝, 等. 秸秆合成气合成甲醇的动力学研究[J]. 农业工程学报, 2008, 24(6): 36—40.

Zhu Lingfeng, Du Lei, Li Xinbao, et al. Kinetics of preparing methanol with corn stover syngas[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(6): 36—40. (in Chinese with English abstract)

[4] 刘荣厚, 黄彩霞, 蔡均猛, 等. 生物质热裂解生物油精制的研究进展[J]. 农业工程学报, 2008, 24(3): 308—312.

Liu Ronghou, Huang Caixia, Cai Junmeng, et al. Research

progress in the upgrading of bio-oil from biomass pyrolysis[J]. Transactions of the CSAE, 2008, 24(3): 308—312. (in Chinese with English abstract)

[5] 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 Xingzhong, Zeng Guangming, 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. (in Chinese with English abstract)

[6] 刘一星. 木质素废弃物再生循环利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 13—28.

[7] 张晓东, 周劲松, 骆仲浚, 等. 催化裂化生物质焦油构成变化[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(5): 582—585.

Zhang Xiaodong, Zhou Jinsong, Luo Zhongyang, et al. Constitution variation of tar from catalytic cracking of biomass[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(5): 582—585. (in Chinese with English abstract)

[8] 鲍卫仁, 薛晓丽, 曹青, 等. MCM-41/SBA-15 中孔分子筛对生物质热解油的催化裂解研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(6): 675—679.

Bao Weiren, Xue Xiaoli, Cao Qing, et al. Study on biomass pyrolytic liquid products with MCM-41/SBA-15 as catalyst[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(6): 675—679. (in Chinese with English abstract)

[9] Judit Adam, Marianne Blazsó, Erika Mészáros, et al. Pyrolysis of biomass in the presence of Al-MCM-41 type catalysts[J]. Fuel, 2005, 84(12-13): 1494—1502.

[10] Yin Changlong, Zhao Ruiyu, Liu Chenguang. Transformation of olefin over Ni/HZSM-5 catalyst[J]. Fuel, 2005, 84(6): 701—706.

[11] Thring R W, Katikaneni S P R, Bakhshi N N. The

- production of gasoline range hydrocarbons from Alcell[®] lignin using HZSM-5 catalyst[J]. *Fuel Processing Technology*, 62 (1): 17–30.
- [12] Zhong Chongli, Wei Xiaomin. A comparative experimental study on the liquefaction of wood[J]. *Energy*, 2004, 29(11): 1731–1741.
- [13] 郭贵全, 王红娟, 谌凡更. 蔗渣在四氢化萘中的液化反应[J]. *林产化学与工业*, 2004, 24(3): 52–56.
Guo Guiquan, Wang Hongjuan, Shen Fangeng, et al. Liquefaction of bagasse in tetralin[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2004, 24(3): 52–56. (in Chinese with English abstract)
- [14] Iliopoulou E F, Antonakou E V, Karakoulia S A, et al. Catalytic conversion of biomass pyrolysis products by mesoporous materials: Effect of steam stability and acidity of Al-MCM-41 catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 134(1/2/3): 51–57.
- [15] 郑裕国. 抗氧化剂的生产与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 105–109.

Effect of metal-modified catalyst on liquefaction of pine sawdust

Cheng Mingyang, Yuan Xingzhong^{*}, Zeng Guangming, Tong Jingyi, Wang Lihua, Li Hui, Ding Yanmin
(College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China)

Abstract: Thermal chemical liquefaction of pin sawdust was carried out in a 1 L autoclave. Solid and liquid products were recovered with three solvents, and four kinds of different oil was obtained. The influence of reaction temperature and catalysts on production rate and composition of the bio-oil was investigated. The results showed that the highest conversion rate of pin sawdust was obtained under the temperature of 320°C without catalyst. Four different catalysts were used under the temperature of 300°C, the highest conversion rate of pin sawdust was gained with the catalyst of Fe³⁺-exchanged HZSM-5 zeolite, the production rate was 42.8%, rose by 9.7% as compared to no catalyst conditions, meanwhile, the production rate of residue was reduced by 5.8%. components of bio-oil was analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS), the results showed that compared with no catalyst, the catalyst of Fe³⁺-exchanged HZSM-5 could make the proportion of the long chain compounds obviously diminish, and the proportion of the main compound butylated hydroxy toluene increased markedly reaching more than 50%. Adding metal-modified catalysts can increase the production rate of bio-oil, and provides a new way for producing high added value chemical product via biomass.

Key words: biomass, liquefaction effect, metal catalyst, reaction temperature