

微波辐照下活性炭载铁催化剂催化热解竹材特性研究

董庆¹, 牛淼淼², 毕冬梅³, 张金峰¹, 仲娃¹, 齐波¹, 李相前^{1*}

(1. 淮阴工学院生命科学与食品工程学院, 淮安 223003; 2. 南京工程学院能源与动力工程学院, 南京 211167;
3. 山东理工大学农业工程与食品科学学院, 淄博 255049)

摘要: 基于活性炭作为催化剂载体及其良好微波吸收性能的优势, 该文提出了微波条件下活性炭载铁催化剂催化热解竹材的研究思路, 通过对物料升温特性、热解产物特性的研究, 揭示催化剂对竹材微波热解的影响规律, 为生物质资源化利用提供科学参考。结果表明, 活性炭载铁催化剂对竹材微波热解过程有一定影响。催化剂具有良好的微波吸收性能, 能够提高竹材升温速率和最高热解温度, 当活性组分负载量为 7.49% 时, 最高热解温度高达 699.8 °C, 与纯竹材相比增加了 54.38%。活性炭及催化剂的添加提高了气体产率而降低生物油的产率, 而且随着活性组分负载量的增加, 液体产率逐渐降低, 气体产率逐渐增加, 热解得到的气体产率最大为 69.11%。催化剂对环类化合物开环裂解生成直链类化合物以及合成气(H_2+CO)的生成有一定催化作用, 活性组分负载量的增加使得这种催化作用得到加强, 当活性组分负载量为 7.49% 时, 气体产物中合成气的产率及体积分数分别为 17.5 mmol/g 和 77.24%。

关键词: 热解; 催化剂; 微波; 竹材; 活性炭; 铁

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.02.030

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2019)-02-0235-07

董庆, 牛淼淼, 毕冬梅, 张金峰, 仲娃, 齐波, 李相前. 微波辐照下活性炭载铁催化剂催化热解竹材特性研究[J]. 农业工程学报, 2019, 35(2): 235—241. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.02.030 <http://www.tcsae.org>
Dong Qing, Niu Miaomiao, Bi Dongmei, Zhang Jinfeng, Zhong Wa, Qi Bo, Li Xiangqian. Study on microwave pyrolysis properties of bamboo by using activated carbon-supported iron catalyst[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2019, 35(2): 235—241. (in Chinese with English abstract)
doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2019.02.030 <http://www.tcsae.org>

0 引言

传统化石能源的过度开采及使用, 使得能源匮乏及环境污染等问题日益严重。开发和寻找新的可替代能源已成为人类社会亟待解决的重大问题之一。生物质能因具有储量丰富、低污染性及可再生性等特点, 被认为是未来最重要的一种可替代能源。生物质热解, 是指生物质在完全缺氧或有限氧供应条件下的热分解, 最终生成炭、生物油和可燃气体的过程, 是生物质能利用的一种有效途径^[1]。

传统加热(电加热或高温介质加热)方式下的生物质热解, 热量通过导热或对流方式由物料表面向内部传递, 而微波加热则是以耗散的形式将微波能转化为热能, 能够对物料进行整体加热, 使得物料温度分布相对均匀, 从而产生不同于传统热解的热解条件, 最终导致不同的热解特性^[2]。因此, 微波加热技术在生物质热解领域的应用已引起国内外学者的广泛关注, 并进行了广泛研究^[3-6]。结果表明, 与传统热解相比, 微波热解具有显著优越性,

是替代传统热解的良好选择。

生物质材料通常吸收微波性能较弱, 微波功率密度必须要高于某一临界值, 才能达到生物质热解所需温度, 这无疑增加了能量成本^[7]。鉴于此, 微波吸收剂的添加在生物质微波热解过程中显得尤为重要。微波吸收剂吸收微波能力较强, 在微波加热条件下温度迅速上升, 通过导热及对流的方式将热量传递给周围物料, 从而促使物料快速升温并发生热解^[8]。活性炭(activated carbon, AC)含有大量自由移动的 π 电子, 是一种良好的微波吸收剂^[9]。相对于其他类型微波吸收剂, 活性炭具有充足的来源和明显的价格优势, 而且因具有孔隙结构发达、表面酸性官能团含量丰富等特点, 对生物质热解过程也具有一定催化作用, 是作为催化剂载体的良好选择^[10-12]。研究发现, 活性炭对生物质油提升品质及焦油的裂解重整有一定催化效果, 但其催化活性与金属催化剂相比仍有一定差距^[13-14]。而将活性金属负载于炭类材料则可以显著提高其催化活性。Yu 等^[15-16]研究了生物质炭负载 $FeCl_3$ 催化剂在传统加热条件下对煤及生物质水蒸气气化的影响规律, 结果表明, 铁的载入对煤及生物质气化过程具有一定催化作用。然而, 研究者并未排除氯离子对气化过程产生的影响, 而且氯的存在会导致气化过程中酸性污染物的生成。Zhang 等^[5]以生物质炭为载体, $Fe(NO_3)_3$ 为活性组分前驱体, 制备了生物质炭载铁催化剂。然而, 硝酸根离子的存在会导致制备过程中 NO_x 的产生, 而且活性组分负载量对生物质热解特性的影响规律并未涉及。

收稿日期: 2018-07-01 修订日期: 2018-12-12

基金项目: 江苏省高等学校自然科学研究重大项目(17KJA480002); 国家自然科学基金青年基金项目(51606113)

作者简介: 董庆, 讲师, 博士, 主要从事生物质高值化利用研究。

Email: dongq@hyit.edu.cn

*通信作者: 李相前, 教授, 博士, 主要从事生物质高值化利用研究。

Email: lixq@hyit.edu.cn

商用活性炭一般是生物质炭经过活化以后制备而成,与热解得到生物质炭物化性质有较大不同,其孔隙结构、表面含氧官能团等都有较大区别,而孔隙结构和表面含氧官能团则是影响其催化作用的关键因素^[17]。乙酸亚铁($\text{Fe}(\text{Ac})_2$)溶于水后发生水解,生成氢氧化铁和HAc。氢氧化铁具有胶体性质,不容易生成沉淀,能够较好的负载于催化剂载体中,而且根据《化合物词典》,在500℃时即可完全分解为 Fe_2O_3 和水,不会产生二次污染。HAc的沸点为117.9℃,在催化剂制备过程中得以蒸发,即排除了阴离子对催化热解过程的干扰,又可实现HAc的收集。

鉴于此,本文基于商用活性炭作为催化剂载体及其良好微波吸收性能的优势以及铁在生物质热解过程中展现的催化性能,提出了以 $\text{Fe}(\text{Ac})_2$ 为活性组分前驱体制备活性炭载铁(Fe/AC)催化剂并用于微波热解生物质的研究思路,拟通过对物料升温特性、热解产物分布及特性的研究,揭示催化剂对生物质微波热解的影响规律,以期为生物质的资源化利用提供科学参考。

1 试验内容及方法

1.1 试验原料

选取浙江省湖州市的毛竹为研究对象,用去离子水清洗后自然风干,经粉碎后筛选粒径为0.42~0.841 mm的竹粉作为试验原料,置于105℃的烘箱中干燥12 h。其工业分析参照煤的工业分析方法(GB/T 212-2008)进行测定,元素分析采用Vario EL III元素分析仪(德国元素分析系统公司)进行分析测定,分析结果见表1。

表1 竹材工业分析及元素分析
Table 1 Ultimate and proximate analysis of moso bamboo

工业分析 Proximate analysis			元素分析 Ultimate analysis					%
挥发分 Volatile	固定碳 Fixed carbon	灰分 Ash	C	H	N	S	O*	
76.5	20.1	3.4	40.8	4.6	1.48	2.76	46.96	

注: *表示用差减法计算得到。
Note: *Calculating by difference.

采用差示扫描量热仪(differential scanning calorimeter, DSC)对竹材热解过程中的热量变化进行定性分析,结果如图1所示。

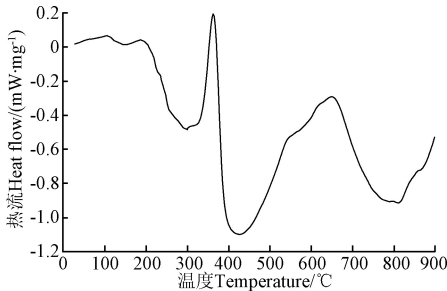


图1 竹材热解的DSC曲线
Fig.1 DSC curve of bamboo pyrolysis

从图1可以看出,当温度低于200℃时,竹材热解主要为吸热反应,主要由水分蒸发和纤维素的玻璃化转

的主要热解区间为250~290℃,纤维素起始热解温度为310℃,在温度350℃时的失重率已经超过70%。因此,当温度低于200℃时,吸热峰的出现主要由竹材热解主要为吸热反应,主要由水分蒸发和纤维素的玻璃化转变导致,280℃左右出现放热峰,主要为半纤维素发生热解,350℃左右出现吸热峰,主要为纤维素发生热解,随着温度的进一步升高,木质素热解为主要反应,并放出大量的热。一般而言,单纯的生物质热解属于吸热反应,但由于分解出的挥发分以及小分子不可冷凝气体会伴随着热解进行重整,某些重整反应属于放热反应^[12],另外热解过程还伴随着自由基聚合,这些聚合反应与分解反应可以看成是一个互逆过程,属于放热反应。因此,整个反应过程的焓变取决于上述3个因素,当某些重整反应及自由基聚合放热量高于热分解吸收的热量时,整个热解过程表现为放热反应;反之,表现为吸热反应。

1.2 催化剂制备及表征

1.2.1 催化剂制备

试验选用椰壳基活性炭分析纯为催化剂载体,购自天津登科化学试剂有限公司。对活性炭进行筛分,选取粒径 ≤ 0.075 mm的颗粒备用。将活性炭置于105℃的烘箱中干燥12 h。试验采用乙酸亚铁为活性组分前驱物。 $\text{Fe}(\text{Ac})_2$ 购自上海迈瑞尔化学技术有限公司,纯度高于95%。将30 g活性炭分别放入 $\text{Fe}(\text{Ac})_2$ 盐溶液中,溶液体积为500 mL,溶液中 $\text{Fe}(\text{Ac})_2$ 添加量分别为0.01、0.05、0.1及0.15 mol。在60℃条件下采用搅拌器(JJ-1A/B)自动搅拌30 min,达到预定时间后,将溶液在120℃条件下烘干12 h。将烘干后的催化剂前驱体放置于电加热炉中,在氮气氛围、500℃条件下加热10 min,冷却后得到的物质即为试验所需催化剂。根据 $\text{Fe}(\text{Ac})_2$ 添加量,催化剂分别标记为 $\text{Fe}/\text{AC}-0.01$ 、 $\text{Fe}/\text{AC}-0.05$ 、 $\text{Fe}/\text{AC}-0.10$ 及 $\text{Fe}/\text{AC}-0.15$ 。

1.2.2 催化剂表征

采用ASAP 2020型全自动物理吸附分析仪测定活性炭及催化剂的表面积、平均孔径以及孔体积。所用吸附液体为液氮,在77 K的温度下进行等温吸附,按照Brunauer-Emmett-Teller技术确定孔隙结构参数。采用Boehm滴定法对反应前后催化剂表面酸性官能团进行分析测定。采用电感耦合等离子体发射光谱仪(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)测量活性炭及催化剂主要金属元素含量。采用日本理学的D/max 2500VL/PC X衍射仪(X-ray diffraction, XRD)对反应前后催化剂晶型结构进行分析,使用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射源和石墨单色器,工作电压和电流分别为40 kV和200 mA,扫描 2θ 范围 $10^\circ\sim 80^\circ$,扫描步长 0.02° 。

1.3 试验方法

生物质热解试验是在多模微波反应器中进行,最大输出功率为3.6 kW,并由微波控制系统进行连续调节,调节范围为0~3.6 kW,微波频率为2.45 GHz,试验装置具体见文献[5]。试验时竹材样品的每次添加量为50 g,活性炭或催化剂的用量为竹材质量的5%。采用高纯氮气(99.999%)为热解载气,氮气流速为 $0.15\text{ m}^3/\text{min}$ 。微波

功率为 600 W，热解时间设定为 20 min。热解挥发分从反应器顶部排出，经保温管道进入冰水混合物冷凝系统，收集得到的冷凝液体即为液体产物。热解反应结束后，在氮气氛围下将固体产物冷却至室温并进行收集。不可冷凝气体经净化装置后用气袋收集。液体产率和固体产率以反应后得到的液体和固体质量除进样量得到，气体产率通过差减法计算得到。无活性炭或催化剂添加时的样品标记为 PB，添加活性炭的样品标记为 BC-0，添加催化剂的样品根据 Fe(Ac)₂ 添加量分别标记为 BC-0.01、BC-0.05、BC-0.1 及 BC-0.15。

1.4 产物分析方法

将热解得到的生物油加入无水硫酸钠，充分震荡 10~15 min，静置 30 min 后经过干燥滤纸过滤除去硫酸钠，再用无水乙醇稀释进行成分检测。采用气相色谱-质谱 (GC-MS) 联用仪 (GC, 7890A; MS, 5975C, Agilent) 对液体产物进行定性分析。色谱柱型号为 DB-5MS 毛细管柱 (30 m×0.25 mm×0.25 μm)，流量为 1.0 mL/min 的高纯氦气 (99.999%) 作为载气。进样口温度维持在 280 ℃，进样体积为 1 μL，分流比为 1:30。柱箱温度设置按以下程序进行：40 ℃维持 3 min；以 5 ℃/min 的升温速率升到 180 ℃并保持 2 min；以 10 ℃/min 的升温速率升至 280 ℃，维持 2 min。操作条件下的电离能维持在 70 eV，质核比 (m/z) 扫描范围为 35~550 amu。

采用气相色谱 GC (6890N, Agilent) 对气体产物进行分析，以高纯氦气 (99.999%) 作为载气，TCD 检测器保持在 250 ℃，采用 PLOT Q 毛细管色谱柱和 MS 分子筛柱串联。柱箱温度按以下程序设置：50 ℃保持 2 min，然后以 5 ℃/min 的升温速率升高至 100 ℃，并保持 13 min。每袋热解气体连续测量 3 次，以其平均值作为试验结果。

1.5 数据处理方法

试验结果取 3 次重复的平均值。采用 Origin 9.0 软件对试验结果进行误差分析，采用 SPSS 13.0 软件进行差异显著性检验，给定检验水平为 0.05。

2 试验结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

表 2 为活性炭及催化剂中主要金属元素的组成和含量。

表 2 活性炭及催化剂金属元素的组成和含量

Table 2 Main composition and content of metal elements contained in activated carbon and catalysts					
催化剂 Catalysts	金属元素 Metal element				
	K	Ca	Na	Fe	Mg
活性炭 AC	0.067	0.170	0.128	0.078	0.046
Fe/AC-0.01	0.042	0.115	0.087	0.500	0.031
Fe/AC-0.05	0.020	0.054 0	0.041	2.180	0.015
Fe/AC-0.10	0.011	0.030 5	0.019	4.790	0.008
Fe/AC-0.15	0.003	0.000 8	0.090	7.490	0.002

注：AC 为活性炭，0.01、0.05、0.10、0.15 分别为 Fe(Ac)₂ 添加量，单位 mol。
Note: AC is activated carbon, 0.01, 0.05, 0.10, 0.15 were the addition of Fe(Ac)₂, unit is mol.

由表 2 可知，活性炭载体的金属元素主要添加量分别为 0.01、0.05、0.1 及 0.15 mol 时，对应催化剂中铁元素质量分数分别为 0.5%、2.18%、4.79% 及 7.49%，可见随着 Fe(Ac)₂ 添加量的增大，负载于活性炭中的铁元素含量也逐渐增加。其他碱金属元素的含量随着铁负载量的增加而减小，这可能有 2 个原因：一是铁的载入使得样品总质量增加，导致原有金属元素含量降低；二是碱金属在活性炭载铁催化剂制备过程中可能会有部分流失。

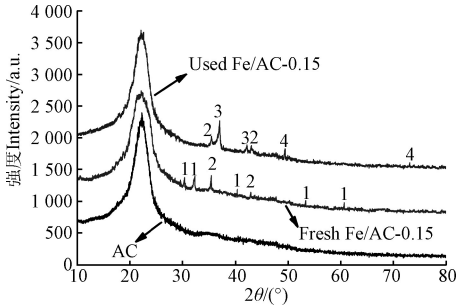
表 3 为活性炭及催化剂的孔结构参数。活性组分前驱体的加入对催化剂的孔隙结构有 2 方面影响，一是焙烧过程中对催化剂有扩孔作用，二是会导致催化剂载体微通道的堵塞或覆盖。因此，当活性组分负载量过多时，会提高微通道被堵塞或者覆盖的程度，导致比表面积和总孔体积有所降低，而平均孔径有所增加。

表 3 活性炭及催化剂孔隙结构参数

Table 3 Parameters of pore texture for activated carbon and catalysts			
催化剂 Catalysts	比表面积 S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	总孔体积 Total pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 Average pore diameter/nm
AC	624.72	0.653 5	4.18
Fe/AC-0.01	636.38	0.661 2	4.16
Fe/AC-0.05	728.46	0.789 1	4.33
Fe/AC-0.10	567.21	0.523 4	3.69
Fe/AC-0.15	493.64	0.508 3	4.12

采用 Boehm 滴定法测定活性炭表面酸性官能团，结果显示活性炭载体的酸性官能团主要由 -COOH、C=O 和 -OH 组成，其含量分别为 0.042、0.071 和 0.124 mmol/g。

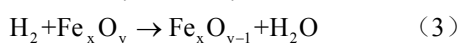
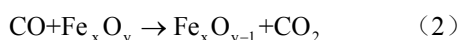
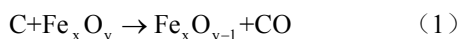
图 2 给出了 Fe/AC-0.15 催化剂反应前后以及活性炭的 XRD 衍射图。



Note: 1. Fe₂O₃; 2. Fe₃O₄; 3. FeO; 4. Fe.
图 2 Fe/AC-0.15 催化剂反应前后以及活性炭的 XRD 衍射图
Fig.2 XRD curves for Fe/AC-0.15 before and after reaction and AC

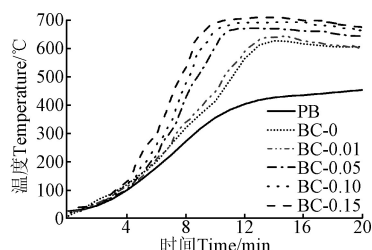
由图 2 可知，活性炭及活性炭载铁催化剂在 2θ=20°~25°之间都存在一个较宽的衍射峰，这是活性炭中细微的石墨晶体不规则排列的结果^[18]。反应前存在大量 Fe₂O₃ 及 Fe₃O₄ (PDF# 65-3107) 的衍射峰，说明催化剂中铁元素以 Fe₂O₃ 和 Fe₃O₄ 形式存在。反应后，Fe₂O₃ 衍射峰消失，2θ=35.452°处的 Fe₃O₄ 衍射峰变弱，进而出现 2 个 FeO (PDF#46-1312) 及 2 个 Fe° (PDF#65-4150) 的衍射峰，说明在经过催化热解反应后，负载在活性炭中的铁氧化

物被还原为 Fe_3O_4 、 FeO 及单质 Fe 。催化过程中所发生铁氧化物的还原反应如下:



2.2 升温特性

微波加热条件下竹材升温特性曲线如图 3 所示。由图 3 可知, 活性炭及 Fe/AC 催化剂对竹材的最高热解温度和升温速率有显著影响。600 W 微波功率下, 纯竹材达到的最高热解温度仅为 453.3°C , 活性炭及催化剂的添加大幅提高了竹材最高热解温度, BC-0、BC-0.01、BC-0.05、BC-0.1 及 BC-0.15 的最高热解温度分别为 626.5°C 、 640.1°C 、 669.2°C 、 690.7°C 及 699.8°C , 与纯竹材相比分别增加了 38.21%、41.21%、47.63%、52.37% 及 54.38%。此外, 在微波加热初始阶段 (0~4 min), 活性炭以及 Fe/AC 催化剂的添加使得物料升温速率稍微有增加, 随着加热的进行, 升温速率增加显著。



注: PB 为竹材原料, BC-0~BC-0.15 为添加不同催化剂的样品。下同。
Note: PB is bamboo materials, BC-0~BC-0.15 are samples with different catalysts. Same as below.

图 3 竹材升温曲线

Fig.3 Temperature-rising curves for different bamboo samples

活性炭吸收微波性能良好, 微波加热初始阶段能够吸收大部分微波能, 并通过导热及对流方式传递给周围物料, 导致物料升温速率稍有增加。当温度超过 200°C 时, 竹材发生热解, 升温特性主要由活性炭吸波和反应吸放热情况决定, 由图 1 可知, 竹材热解主要以放热反应为主, 尽管在 350°C 时纤维素热解导致吸热峰的出现, 但由于温度区间较窄, 竹材热解迅速转入木质素热解区间, 导致竹材升温速率显著增加。较大的升温速率导致物料在单位时间内放出更多的热量, 最终提高了竹材热解温度。

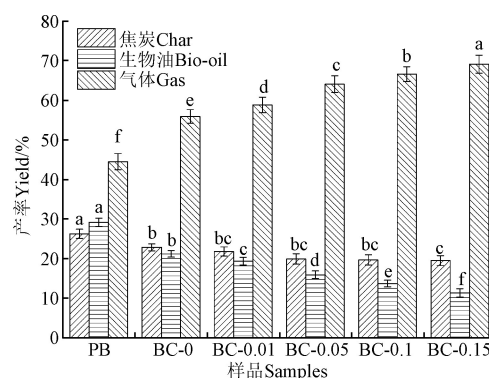
与 BC-0 相比, BC-0.01 的最高热解温度和主要热解区间的升温速率稍有增加, 但并不显著, 这可能是由于 Fe/AC -0.01 中铁元素含量 (0.5%) 较低、对于微波的吸收主要以活性炭载体为主的缘故。随着活性组分负载量的进一步增加, Fe/AC 催化剂对竹材升温的促进作用逐渐增强, 加入 Fe/AC -0.05、 Fe/AC -0.1 及 Fe/AC -0.15 催化剂后, 竹材最高热解温度分别提高 6.81%、10.25% 及 11.70%, 4~10 min 时间段内的升温速率分别增加 49.7%、65.12% 及 72.84%。

由图 2 可知, 活性炭中铁元素催化剂中铁元素主要以 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的形式存在。 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 都是良好的

微波吸收剂, 能够强烈的吸收微波, 且其吸收微波性能优于炭类材料^[9,19], 使得 Fe/AC 催化剂更有助于竹材的升温。活性组分负载量的增加会导致微波吸收效率的提高, 使得升温速率和热解温度也逐渐增加。

2.3 产物分布

图 4 为不同物料热解的产物分布图。从图 4 可以看出, 活性炭和 Fe/AC 催化剂的添加对竹材热解产物分布有显著影响。纯竹材热解得到的焦炭、生物油及气体产率分别为 26.3%、29.2% 及 44.5%, 根据课题组先前关于竹材微波热解动力学的研究结果可知^[6], 由于竹材最高热解温度较低, 竹材未充分热解。活性炭及催化剂的添加提高了竹材最高热解温度, 导致竹材中更多挥发分的析出从而降低了固体产率。对于样品 BC-0.05、BC-0.1 及 BC-0.15 所得的固体产率无显著变化 ($P>0.05$), 说明竹材已基本充分热解。此外, 活性炭及催化剂的添加显著提高了气体产率而降低生物油的产率 ($P<0.05$), 而且随着活性组分负载量的增加, 液体产率逐渐降低, 气体产率逐渐增加, 样品 BC-0.15 热解得到的气体产率最大 (69.11%)。这可能有 2 方面原因: 一是生物油裂解属于吸热反应, 热解温度的提高有利于吸热反应的进行^[12], 二是 Fe^0 、 Fe^{2+} 以及 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 对生物油中重质组分的裂解有显著催化作用^[20-21]。负载量的增加会导致重质组分裂解的程度加深, 进而生成更多的不可冷凝气体^[3]。



注: 同一产物柱上不同小写字母表示 5% 水平显著差异, 下同。
Note: Different small letters of same production above the bars mean significant difference at 5% level, the same below.

图 4 竹材微波热解产物分布

Fig.4 Product distribution from microwave pyrolysis of bamboo

2.4 生物油分析

生物油被鉴定出的组分几乎都是含氧的不饱和烃类衍生物, 包括酸类、羰基类、酚类、呋喃类以及醇类等化合物。其中酸类化合物的相对含量在 48% 以上, 是生物油的主要组分。图 5 为不同条件下热解所得生物油的主要组分分布。

从图 5 可以看出, 活性炭和 Fe/AC 催化剂的加入在降低环类化合物 (呋喃类及酚类) 相对含量的同时增加了直链类化合物 (酸类和羰基类) 的相对含量, 与纯竹材相比, BC-0、BC-0.01、BC-0.05、BC-0.1 以及 BC-0.15 热解得到的酸类相对含量分别增加 17.1%、19.39%、28.67%、33.49% 及 41.73%, 羰基类分别增加 32.3%、

40.1%、66.04%、83.50%及 85.76%，呋喃类分别降低 23.18%、28.42%、41.82%、54.30%及 70.67%。酚类分别降低 37.01%、43.64%、59.17%、78.92%及 86.84%。这可能是由于环类化合物在催化剂作用下开环裂解生成直链类化合物的缘故，而且随着活性组分负载量的增加，这种催化作用越显著。

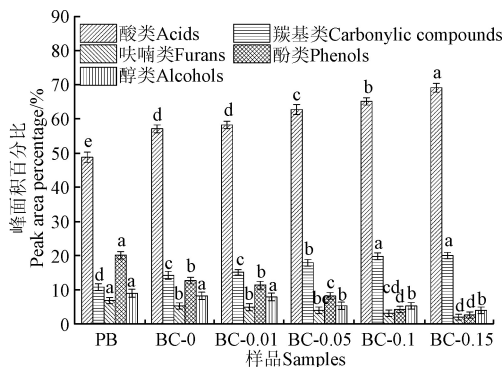


图 5 生物油组分分布
Fig.5 Composition distribution of bio-oil

Shen^[12]认为，炭类材料中酸性官能团强烈的电子捐赠能力容易导致富电子环类化合物与贫电子官能团之间 π - π^* 堆积作用的产生，这种堆积作用的产生能够有效提高催化剂对环类化合物的吸附。而且，由于催化剂发达的孔隙结构，使得环类化合物与活性组分的接触机率大大增加。基于上述 2 方面原因，活性炭添加最终促进环类化合物的开环裂解生成了更多的直链类化合物。 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 与微波相互作用形成的“热点”效应，对异相催化反应有显著促进作用^[22]，而且，已有研究证实 Fe^0 对环类化合物中的 C-C 键以及 C-H 键的断裂有较高活性^[23]，因此，铁的载入促进了环类化合物的开环裂解。

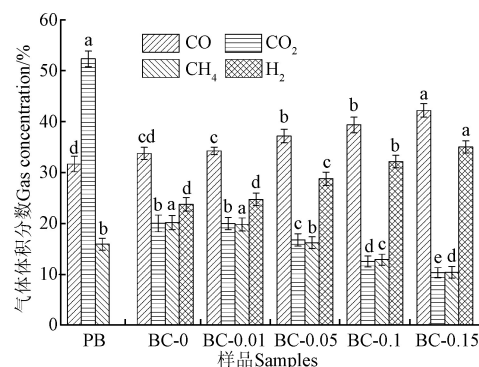
2.5 热解气体分析

竹材微波热解得到的气体组分主要包括 CO 、 CO_2 、 CH_4 和 H_2 ，其主要组分体积分数及产率分布如图 6 所示。

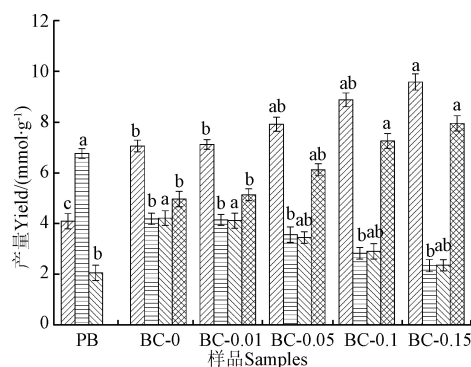
由图 6 可知，纯竹材热解得到的气体产物主要以 CO 和 CO_2 为主，总体积分数高达 80%以上。由图 3 可知，纯竹材热解温度较低，热解主要以纤维素和半纤维素为主，根据前期对试验所用竹材的 FTIR 分析结果^[24]可知，纤维素和半纤维素中含有大量的羧基和羰基。羧基和羰基是 CO_2 和 CO 的主要来源^[25]，因此导致了低温条件下 CO 和 CO_2 在热解气体中所占份额较大。与纯竹材相比，活性炭和 Fe/AC 催化剂的加入提高了竹材热解温度，木质素热解程度加深，导致了 CO 和 H_2 体积分数以及产率增加。

与样品 BC-0 相比，BC-0.01 热解得到的气体组分无显著差异，这可能是由于 Fe/AC -0.01 中铁元素含量 (0.5%) 较低的缘故。随着活性组分负载量的进一步增加， H_2 和 CO 的体积分数及产率逐渐增加， CH_4 和 CO_2 则呈现相反趋势。与 BC-0 相比，BC-0.05、BC-0.1 以及 BC-0.15 热解得到的合成气体积分数分别增加了 14.67%、24.29% 及 34.21%，产率分别增加了 16.73%、34.11% 及 45.72%，说明 Fe/AC 催化剂对合成气的生成有一定催化作用，且

活性组分负载量的增加使得这种催化作用得到加强，其中 BC-0.15 热解气中合成气的体积分数高达 77.24% 左右，产率高达 17.5 mmol/g。



a. 气体体积分数
a. Gas concentration

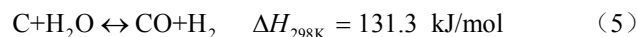
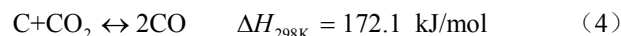


b. 气体产率
b. Gas yield

图 6 气体产物组分分布

Fig.6 Composition distribution of gas

载体和活性组分共同决定了负载型催化剂的催化性能。因此，关于 Fe/AC 催化剂对气体组分的催化机理将分别从活性炭、活性组分以及两者之间的耦合作用 3 方面进行分析。活性炭因自身具有一定催化活性，在生物质热解气化过程中部分会发生参与反应 (反应 (4) — (5))。



Uddin 等^[21]研究了 Fe_2O_3 催化剂对生物质热解的影响规律。研究发现， Fe_2O_3 在反应后转变为 Fe_3O_4 ，而 Fe_3O_4 尖晶石氧化物的存在对一些重整反应 (反应 (6) — (8)) 有较高的催化活性。而且，“热点”的产生也有利于一些异相反应 (反应 (1) — (5)) 及吸热反应 (反应 (4) — (8)) 的进行。



由于部分铁离子被吸附在活性炭孔道当中，因此活性炭对反应物的吸附大大增加了活性组分与反应物的接触几率，使得催化作用得到加强。

此外，由热解得到的生物油成分变化规律可知，催

化剂的添加导致了环类化合物的开环裂解, 其中酚类物质中含有大量的甲基及甲氧基, 这些侧链的断裂会导致大量 CH_4 的生成, 进而导致更多有利于合成气生成反应(反应(6) — (8))的发生。

3 结 论

本文研究了微波辐照下 Fe/AC 催化剂对竹材热解过程的影响, 同时探究了其催化机理。采用多种现代分析方法对催化剂和热解产物进行了分析。主要结论有:

1) Fe/AC 催化剂具有良好的微波吸收性能, 能够提高竹材升温速率和最高热解温度, 微波功率为 600 W、竹材样品为 50 g、催化剂中活性组分质量分数为 7.49% 时, 样品最高热解温度高达 699.8 $^{\circ}\text{C}$, 与纯竹材相比增加了 54.38%。

2) Fe/AC 对气体产物的生成有一定催化作用, 随着负载量的增加, 气体产率逐渐增加, 当铁负载量为 7.49% 时, 热解得到的气体产率最大为 69.11%。

3) Fe 的载入促进了环类化合物的开环裂解生成更多的直链类分子, 同时提高了气体产物中合成气的体积分数, 微波功率为 600 W、催化剂中活性组分质量分数为 7.49% 时, 热解得到的气体产物中合成气的体积分数高达 77.24%。

[参 考 文 献]

- [1] 胡二峰, 赵立欣, 吴娟, 等. 生物质热解影响因素及技术研究进展[J]. 农业工程学报, 2018, 34(14): 212—220.
Hu Erfeng, Zhao Lixin, Wu Juan, et al. Research advance on influence factors and technologies of biomass pyrolysis[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2018, 34(14): 212—220. (in Chinese with English abstract)
- [2] 李攀, 王贤华, 龚维婷, 等. 微波加热条件下棉秆热解的产物特性分析[J]. 农业工程学报, 2013, 29(15): 200—206.
Li Pan, Wang Xianhua, Gong Weiting, et al. Property analysis of pyrolysis product from cotton stalk heating by microwave[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2013, 29(15): 200—206. (in Chinese with English abstract)
- [3] Dong Q, Niu M, Bi D, et al. Microwave-assisted catalytic pyrolysis of moso bamboo for high syngas production[J]. Bioresource Technology, 2018, 256: 145—151.
- [4] 李龙之, 宋占龙, 马春元, 等. 生物质气化尾气 CO_2 联合微波重整甲苯制备合成气[J]. 农业工程学报, 2014, 30(23): 268—274.
Li Longzhi, Song Zhanlong, Ma Chunyuan, et al. Toluene reforming by carbon dioxide recycled from biomass gasification into syngas production under microwave irradiation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2014, 30(23): 268—274. (in Chinese with English abstract)
- [5] Zhang S, Dong Q, Zhang L, et al. High quality syngas production from microwave pyrolysis of rice husk with char-supported metallic catalysts[J]. Bioresource Technology, 2015, 191: 17—23.
- [6] Dong Q, Xiong Y. Kinetics study on conventional and microwave pyrolysis of moso bamboo[J]. Bioresource Technology, 2014, 171: 127—131.
- [7] Robinson J, Dodds C, Stavrinides A, et al. Microwave pyrolysis of biomass: Control of process parameters for high pyrolysis oil yields and enhanced oil quality[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(3): 1701—1709.
- [8] 刘淑琴, 张彦军, 张超凡, 等. 吸收剂促进作用下褐煤微波热解特性[J]. 煤炭学报, 2017, 42(12): 3280—3285.
Liu Shuqin, Zhang Yanjun, Zhang Chaofan, et al. Microwave assisted pyrolysis of lignite with microwave absorbers[J]. Journal of China Coal Society, 2017, 42(12): 3280—3285. (in Chinese with English abstract)
- [9] Menéndez J A, Arenillas A, Fidalgo B, et al. Microwave heating processes involving carbon materials[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(1): 1—8.
- [10] 汪大千, 姚丁丁, 杨海平, 等. Ni/C 催化剂对生物质气化制氢的影响[J]. 中国电机工程学报, 2017(19): 5682—5687.
Wang Daqian, Yao Dingding, Yang Haiping, et al. Influence of Ni/C catalysts in hydrogen production from biomass gasification[J]. Proceedings of the Chinese Society for Electrical Engineering, 2017(19): 5682—5687. (in Chinese with English abstract)
- [11] Bu Q, Lei H, Wang L, et al. Biofuel production from catalytic microwave pyrolysis of Douglas fir pellets over ferrum-modified activated carbon catalyst[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 112: 74—79.
- [12] Shen Y. Chars as carbonaceous adsorbents/catalysts for tar elimination during biomass pyrolysis or gasification[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015, 43: 281—295.
- [13] Bu Q, Lei H, Wang L, et al. Renewable phenols production by catalytic microwave pyrolysis of Douglas fir sawdust pellets with activated carbon catalysts[J]. Bioresource Technology, 2013, 142: 546—552.
- [14] 马春元, 李龙之, 宋占龙, 等. 微波辐照下活性炭催化 CO_2 重整 CH_4 制备合成气[J]. 煤炭学报, 2012, 37(2): 669—673.
Ma Chunyuan, Li Longzhi, Song Zhanlong, et al. The reforming of CH_4 with CO_2 for syngas production over the activated carbon under microwave irradiation[J]. Journal of China Coal Society, 2012, 37(2): 669—673. (in Chinese with English abstract)
- [15] Yu J, Tian F, Chow M C, et al. Effect of iron on the gasification of victorian brown coal with steam: Enhancement of hydrogen production[J]. Fuel, 2006, 85(2): 127—133.
- [16] Yu J, Tian F, Mckenzie L J, et al. Char-supported nano iron catalyst for water-gas-shift reaction: Hydrogen production from coal/biomass gasification[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2006, 84(2): 125—130.
- [17] 吴明铂, 郑经堂, 邱介山. 多孔炭物理化学结构及其表征[J]. 化学通报, 2011(7): 617—627.
Wu Mingbo, Zheng Jingtang, Qiu Jieshan. Physical and chemical structures of porous carbon and their

- characteristics[J]. Chemistry, 2011(7): 617—627. (in Chinese with English abstract)
- [18] 彭峰, 黄仲涛. 活性炭催化载体的表征[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 1997(5): 114—118.
- Peng Feng, Huang Zhongtao. Characterization of activated carbon as catalytic carrier[J]. Journal of South China University of Technology: Natural Science, 1997(5): 114—118. (in Chinese with English abstract)
- [19] Sun G, Dong B, Cao M, et al. Hierarchical dendrite-like magnetic materials of Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and Fe with high performance of microwave absorption[J]. Chemistry of Materials, 2011, 23(6): 1587—1593.
- [20] Matsuoka K, Shimbori T, Kuramoto K, et al. Steam reforming of woody biomass in a fluidized bed of iron oxide-impregnated porous alumina[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(6): 2727—2731.
- [21] Uddin M A, Tsuda H, Wu S, et al. Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts[J]. Fuel, 2008, 87(4): 451—459.
- [22] De La Hoz A, Diaz-Ortiz A, Moreno A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects[J]. Chemical Society Reviews, 2005, 34: 164—178.
- [23] Virginie M, Adánez J, Courson C, et al. Effect of Fe-olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 121/122: 214—222.
- [24] Dong Q, Zhang S, Zhang L, et al. Effects of four types of dilute acid washing on moso bamboo pyrolysis using PY-GC/MS[J]. Bioresource Technology, 2015, 185: 62—69.
- [25] Yang H, Yan R, Chen H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12/13): 1781—1788.

Study on microwave pyrolysis properties of bamboo by using activated carbon-supported iron catalyst

Dong Qing¹, Niu Miaomiao², Bi Dongmei³, Zhang Jinfeng¹, Zhong Wa¹, Qi Bo¹, Li Xiangqian^{1*}

(1. School of Life Science and Food Engineering, Huaiyin Institute of Technology, Huaian, 223003, China; 2. College of Energy and Power Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China; 3. School of Agricultural Engineering and Food Science, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: In the present work, the application of activated carbon(AC) supported iron catalyst(Fe/AC) into the microwave pyrolysis of bamboo was proposed based on the advantages of the activated carbon as catalyst support and its good microwave absorbing capacity. The influence of the catalyst on the microwave-assisted bamboo pyrolysis characteristics was revealed via the temperature-rising characteristics, the product distribution and the properties of the pyrolysis products. This work was helpful to the resource utilization of biomass. The catalysts were prepared via the incipient wetness method. About 30 g of the obtained AC was impregnated in the ferrous acetate ($\text{Fe}(\text{Ac})_2$) solution, with the following amounts of $\text{Fe}(\text{Ac})_2$: 0.01, 0.05, 0.10 and 0.15 mol, respectively. The dried activated carbon, containing $\text{Fe}(\text{Ac})_2$, were then heated in an electric furnace at 500°C in the nitrogen atmosphere for 10 min. The obtained activated carbon catalysts were noted as Fe/AC-0.01, Fe/AC-0.05, Fe/AC-0.10 and Fe/AC-0.15, according to the addition amount of $\text{Fe}(\text{Ac})_2$, respectively. The bamboo raw materials and the bamboos mixed with AC, Fe/AC-0.01, Fe/AC-0.05, Fe/AC-0.10 and Fe/AC-0.15 were marked as PB, BC-0, BC-0.01, BC-0.05, BC-0.10 and BC-0.15, respectively. The catalysts were characterized by applying many ways, including an ICP-OES for the determining of the metal element contained in catalyst, Boehm method for the analysis of the acid functional group on the catalyst surface, a micromeritics instrument for analyzing the pore texture of the catalyst and an X-Ray Diffraction (XRD) for the components on the surface of the catalyst. The bio-oil compositions obtained from microwave pyrolysis of bamboo with and without catalysts were determined by using gas chromatograph-mass spectrometer (GC-MS). The compositions of the gaseous product were characterized by GC. The result indicated that the activated carbon supported iron catalyst could exert an effect on the microwave pyrolysis of bamboo to a certain extent. The addition of the catalyst increased the heating rates and the maximum reaction temperatures of bamboo under the microwave irradiation. In comparison to the bamboo raw material, the maximum temperature of samples with the addition of the Fe/AC-0.15 catalyst under microwave condition was increased by 54.38%. The bio-oil consisted mainly of acids, carbonyl compounds, phenols, furans and alcohols, and the percent of acid in bio-oil was accounting for 48%, so they were the dominant compositions of the bio-oil. After the addition of the catalysts, the contents of the acids and carbonyl compounds were increased accompanied with the increase in the contents of the phenols and furans, indicating the catalysts had a positive influence on the cracking of the ring compounds in bio-oil to form the linear-chain compounds. The contents of the acids and carbonyl compounds were increased with the increase in the loading amount of iron. The production of the gaseous products was promoted by the catalyst and the yields of the pyrolysis gas were increased with the increasing in the loading amount of iron. The maximal yield of the gas could reach up to 69.11% when the Fe/AC-0.15 catalyst was used. The catalyst was favorable to the formation of syngas and the contents of the syngas were increased with the loading amount of the iron. The maximum volumetric content and yield of the syngas ($\text{CO}+\text{H}_2$) in pyrolysis gas could reach up to 77.24% and 17.5 mmol/g, respectively.

Keywords: pyrolysis; catalyst; microwave; bamboo; activated carbon; iron