

固体磷酸催化调控生物质热解产物分析

朱有健^{1,2,3}, 刘祗钰¹, 霍广欣¹, 吴 磊¹, 刘慧慧¹, 杨 伟¹,
李 玉¹, 徐永贵⁴, 杨海平^{5*}

(1. 郑州轻工业大学新能源学院, 郑州 450002; 2. 河南省陶瓷基新能源材料国际联合实验室, 郑州 450002;
3. 新能源汽车河南省协同创新中心, 郑州 450002; 4. 河南省科学技术交流中心, 郑州 450002;
5. 华中科技大学煤燃烧与低碳利用全国重点实验室, 武汉 430074)

摘 要: 为探究固体磷酸在生物质热解中的催化作用, 该研究利用等体积浸渍法制备了一种石英砂基固体磷酸催化剂 (quartz sand-based solid phosphoric acid catalyst, PS) 并开展了杨木催化热解试验, 研究了 PS 及其添加比例对热解产物产率及组成的影响。结果发现 PS 使得热解气体产率相比原样热解降低了 32.2%~41.2%, 焦炭产率增加了 18.8%~28.2%。催化热解气体中 CO 占比相比原样热解增加了 27.1%~32.4%, 但 CH₄、CO₂ 和 C₂-C₃ 占比均有不同程度降低, 使得气体热值降低 5.6%~16.2%。此外, PS 显著提升了生物油中呋喃类化合物的选择性, 在 PS 与杨木掺混比为 1:1 时, 呋喃类产物相对丰度最高可达 88.6%。催化热解焦炭碳保留率相比原样增加了 40.6%~72.3%, 分析表明 PS 中活性物质与生物大分子通过交联反应在焦炭表面生成了 C-O-P、C-PO₃ 和 C₂-PO₂ 等化学键, 抑制了焦炭侧链结构的断裂。研究结果可为固体磷酸催化剂开发及木质纤维素类生物质高值化利用提供参考。

关键词: 固体磷酸; 生物质; 催化热解; 固碳

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202408047

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2025)-05-0250-07

朱有健, 刘祗钰, 霍广欣, 等. 固体磷酸催化调控生物质热解产物分析[J]. 农业工程学报, 2025, 41(5): 250-256. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202408047 <http://www.tcsae.org>
ZHU Youjian, LIU Diyu, HUO Guangxin, et al. Analysis of catalytic biomass pyrolysis by a novel solid phosphoric acid[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2025, 41(5): 250-256. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202408047 <http://www.tcsae.org>

0 引 言

生物质具有绿色、清洁、可再生和碳中性等优点, 是有效替代化石能源的理想选择, 可减少化石能源过度使用所带来的环境污染及能源危机等问题, 对优化能源结构和实现“双碳”目标具有重要意义。热解可将生物质转化为热解气、焦炭及生物油等生物燃料和化学品^[1-2], 在生物质高值化利用领域展现出明显优势。然而, 生物质本身具有较高的含氧量和灰分, 导致常规热解产物成分复杂且品质较低, 严重限制了生物质资源化利用技术的广泛应用。

催化热解通过引入催化剂调控热解反应过程, 能够定向制备液体燃料、化学品以及活性炭等功能材料。近年来, 磷催化热解逐渐受到越来越多的关注^[3-4]。前期研究表明, 磷酸在特定温度条件下能够显著提高生物质热解产物中生物油的产率, 并调控其中特定组分的含量。

例如, 低温热解条件下, 磷酸催化可以显著提高左旋葡聚糖 (levoglucosan, LG) 的选择性和产率^[5]。此外, 磷酸催化可大幅改善热解焦炭的孔隙结构, 有利于高比表面积活性炭的制备^[6-8], 如磷酸处理桉木制备的活性炭比表面积可高达 1 545 m²/g^[8]。

上述研究表明, 磷酸催化热解在优化特定产物的选择性方面具有显著优势。然而, 磷酸处理在实际应用中常伴随着设备腐蚀和二次污染 (如污水处理) 等问题。固体磷酸催化剂 (solid phosphoric acid catalyst, SPA) 是磷酸/多聚磷酸与硅基载体或碳基载体通过复杂的物理化学反应后得到的产物, 广泛应用于烯烃齐聚、苯烷基化等石化领域^[9]。近年来, SPA 在生物质选择性制备高值化学品方面也逐步获得关注^[10]。ZHANG 等^[9]发现采用 SBA-15 载体制备的 SPA 催化剂在杨木催化热解过程相比磷酸具有更高的左旋葡聚糖选择性。SANTANDER 等^[11]发现采用铝基 SBA-15 介孔二氧化硅载体制备的 SPA 催化剂在纤维素热解过程中, 生物油中 LGO 的相对峰面积可高达 85%。ZHANG 等^[12]研究表明, 磷酸活化生物炭可催化糖类物质的热解挥发分转化为酚类化合物。

尽管已有一些研究初步探索了 SPA 在生物质热解中的应用。然而, SPA 对生物质催化热解研究大多数集中于生物油的定向制备, 鲜有涉及对生物质热解产物的全

收稿日期: 2024-08-06 修订日期: 2024-12-06

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52376215); 河南省优秀青年科学基金项目 (242300421076); 河南省国际科技合作项目 (242102521065)

作者简介: 朱有健, 博士, 副教授, 研究方向为生物质能源资源化利用。

Email: yjzhu01@hotmail.com

※通信作者: 杨海平, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物质资源的高值化利用。Email: yhp2002@163.com

面分析。为此，本文基于石英砂载体制备了一种 SPA 并采用固定床热解装置开展催化热解试验。通过对催化前后 SPA 以及热解产物的表征分析，系统研究了 SPA 对生物质热解产物分布及组成的影响。

1 材料与方法

1.1 原料 (Feed-stock)

试验用杨木 (poplar wood, PW) 取自河南许昌木材加工厂，使用前先研磨粉碎并筛分得到 100~250 μm 样品，置于 105 °C 烘箱下烘干至质量不变，杨木的燃料特性如表 1 所示。试验用 85% 磷酸、石英砂 (quartz sand,

QS) 和硅藻土 (diatomite, DE) 均购于麦克林生化科技有限公司。将约 10 g 石英砂载体置于烧杯与 85% 磷酸溶液等体积浸渍混合搅拌均匀随后在 105 °C 下干燥至质量不变并在 500 °C 惰性气氛下煅烧 2 h 后得到石英砂基固体磷酸催化剂 (quartz sand-based solid phosphoric acid catalyst, PS)。相同条件下制备的硅藻土基固体磷酸催化剂 (diatomaceous earth-based solid phosphoric acid catalyst, PD)，用于对比分析。不同杨木与固体磷酸的混合比的催化热解试验采用 PS-PW_y 表示，y 代表固体磷酸与杨木的混合比例 (1/4、1/2 和 1)，例如 PS-PW1/4 表示的含义固体磷酸与杨木的质量掺混比为 1:4^[9]。

表 1 杨木的燃料特性
Table 1 Fuel properties of poplar

工业分析 Proximate analysis ^{db} /%			元素分析 Ultimate analysis ^{db} /%				热值 Heating value/ (MJ·kg ⁻¹)
灰分 Ash	挥发分 Volatile	固定碳 Fixed carbon*	C	H	N	O*	
4.43±0.06	76.69±0.28	18.88±0.33	47.49±0.47	6.03±0.26	0.53±0.07	41.52±0.28	19.08

注：* 差减法，^{db} 干燥基。
Note: * by difference method; ^{db} Dry base.

1.2 热解试验

热解试验采用如图 1 所示的立式电加热炉反应装置，主要由 N₂ 气瓶、石英反应器、二级冷凝装置、干燥过滤器、气袋及连接各部分的气路系统构成，详细信息可参见文献 [13]。试验过程中，首先将样品与催化剂充分混合、称量后装入坩埚并置于反应器顶部。反应器内部通过 N₂ 气流进行吹扫以维持惰性气氛。然后，以 10 °C/min 的升温速率将反应器加热至 500 °C，并迅速将装有样品的坩埚推入反应区域，保持该温度 30 min 以确保热解完全进行。热解过程中，挥发性物质从反应器底部排出，其中可凝性组分在冷凝瓶中冷却后，通过二氯甲烷萃取得到生物油；不凝性气体经过干燥除杂后，收集至气袋中。试验结束后，固体产物冷却至室温后取出并称质量，存放于干燥皿中以供后续分析表征。为确保试验结果的可重复性，每组试验均重复 2~3 次。

1.3 产物分析表征方法

采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, Rigaku/SmartLab SE) 和场发射扫描电子显微镜 (FE-SEM, FEI-Quanta FEG 250) 分别测试使用前后 SPA 的晶体结构和表面形貌。使用气相色谱仪 (GC, 磐诺 A60) 测试热解气中 CO、CO₂、H₂、CH₄、C₂-C₃ 等气体比例并计算得到相应的气体产率和热值^[13]。使用气相色谱-质谱仪 (GC-MS, Agilent, 7890A/5975) 并结合 NIST 2011 标准谱库测试生物油的组成。使用元素分析仪 (Vario EL III, 德国) 测定焦炭的元素分析。使用傅里叶变换红外光谱 (FTIR, PerkinElmer Frontier) 表征焦炭表面的官能团，仪器的扫描范围为 400~4 000 cm⁻¹，分辨率为 0.09 cm⁻¹。

热解气体的热值 (Q_{gas}) 通过式 (1) 计算得到：

$$Q_{gas} = \sum a_i \times V_i \tag{1}$$

式中 a_i 为 H₂、CO、CH₄、C₂H₆、C₂H₄、C₂H₂、C₃H₈ 和 C₃H₆ 的热值，其值分别为 10.79、12.64、35.88、64.35、59.44、56.49、93.18 和 87.61 MJ/Nm³， V_i 为相应气体组分的体积占比，%。

生物质燃料的热值根据文献 [14] 中的式 (2) 计算所得

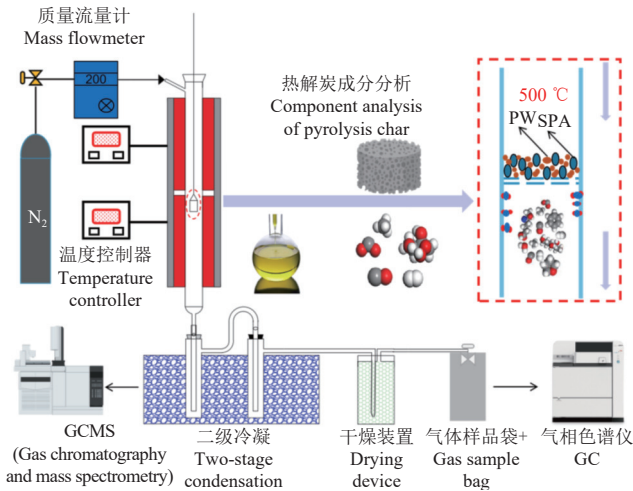
$$Q = -1.3675 + 0.3137C + 0.7009H + 0.0318O^* \tag{2}$$

式中 C、H、O 为干基生物质中相应元素的质量分数。

焦炭的产率 Y (%) 是根据热解前后杨木质量差计算得到，λ 为热解过程中固体磷酸的质量占比，%。忽略 SPA 在热解过程中质量变化，热解碳保留计算式 (3) 为

$$C_R = \frac{C_{bc}}{(1-\lambda)C_{bs}} \times Y \tag{3}$$

式中 C_R 焦炭的碳保留量，%；C_{bc} 焦炭中 C 占比，%；C_{bs} 生物质中 C 占比，%；Y 为焦炭产率，%。



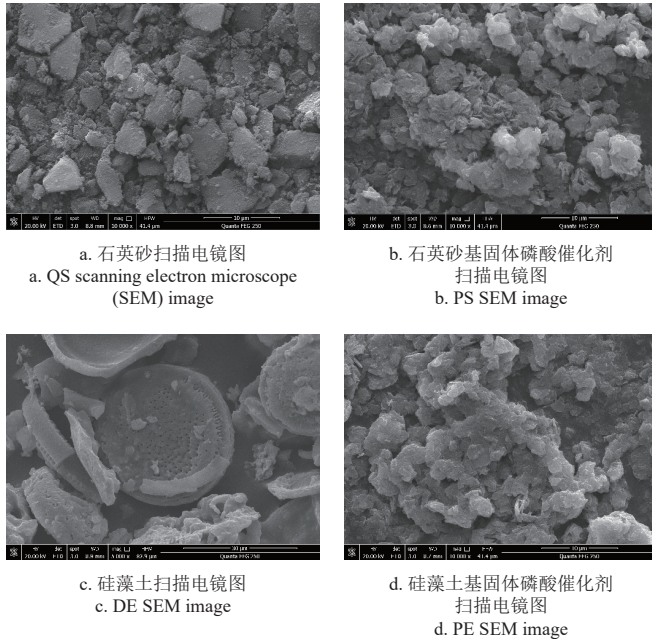
注：PW 为杨木，SPA 为固体磷酸催化剂。
Note: PW: poplar, SPA: Solid phosphoric acid catalyst.

图 1 热解炭成分分析
Fig.1 Component analysis of pyrolysis char

2 结果与分析

2.1 固体磷酸催化剂的表征

固体磷酸表面形貌和晶体结构如图2所示。石英砂表面呈现出较为分散的粉末状，磷酸浸渍煅烧后呈现出层鳞状堆叠结构，并且孔隙结构有明显增强。硅藻土具有多孔的圆盘状骨架结构，磷酸浸渍煅烧后原本规则的圆柱形态孔被破坏，表面呈现出层状不均匀孔状结构。



e. X射线衍射谱图
e. X-ray diffraction spectra (XRD)

注：QS:石英砂；PS:石英砂基固体磷酸催化剂；PD-PW1/4:硅藻土基固体磷酸催化剂与杨木的质量掺混比为1:4；PS-PW1/4:石英砂基固体磷酸催化剂与杨木的质量掺混比为1:4；PS-PW1/2:石英砂基固体磷酸催化剂与杨木的质量掺混比为1:2；PS-PW1:石英砂基固体磷酸催化剂与杨木的质量掺混比为1:1。后同。
Note: QS: quartz sand; PS: quartz sand-based solid phosphoric acid catalyst; PW: poplar; PD-PW1/4: the mass blending ratio of diatomaceous earth-based solid phosphoric acid catalyst to poplar was 1:4; PS-PW1/4: the mass blending ratio of quartz sand-based solid phosphoric acid catalyst to poplar was 1:4; PS-PW1/2: the mass blending ratio of quartz sand-based solid phosphoric acid catalyst to poplar was 1:2, and PS-PW1: the mass blending ratio of quartz and-based solid phosphoric acid catalyst to poplar was 1:1. Same below.

图2 固体磷酸催化剂表征

Fig.2 Characterizations of the used SPA (solid phosphoric acid catalyst)

表2为固体磷酸催化剂的BET和NH₃-TPD表征结果。本文制备的PD催化剂比表面积为0.52 m²/g，酸量为0.96 mmol/g，与以往文献结果相似[9-15]。PS催化剂比表面积为4.91 m²/g，酸量为1.35 mmol/g，其比表面积

和酸量分别PD的9.44倍和1.4倍。这也前述电镜分析结果相一致，表明PS具有更为发达的孔隙结构，同时其酸性位点更为丰富。这表明，热解反应过程中，PS能够更有效地与挥发性生物质大分子接触进而发挥催化作用，从而有助于调控特定产物的选择性。

表2 固体磷酸催化剂的表征

样品 Sample	比表面积 Specific surface area/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积 Pore volume/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径 Average pore size/nm	酸量 Amount of acid site/(mmol·g ⁻¹)
QS	4.91	0.015	11.78	1.35
DE	0.52	0.001 5	9.74	0.96

XRD谱图表明PS出现SiP₂O₇和Si₅O(PO₄)₆等磷酸硅盐晶体结构，而PD则主要生成SiP₂O₇。推测主要是磷酸与石英砂或硅藻土在高温下通过方程(2)~(3)反应形成了相应的磷硅酸盐，类似结果可见于文献[9-16]。热解后PS中磷酸硅盐物种的变化主要体现在SiP₂O₇峰强度的降低，可能是由于SiP₂O₇向Si₅O(PO₄)₆的转化(方程(6))或二者水解形成(方程(4)和(5)的逆反应)，此时伴随着大量游离磷酸的生成。



2.2 固体磷酸催化剂对热解三态产率的影响

图3为PS催化作用下杨木热解气、液、固产物产率结果。相比原样热解，PS作用下热解焦炭增加了18.8%~28.2%，生物油产率无显著变化；气体产率减少了32.2%~41.2%，且随着PS比例的增加呈递减趋势。总体而言，PS催化通过减少热解气的生成实现了焦炭产率的提升。推测固体磷酸及其衍生的活性磷基团与杨木中大分子有机结构发生交联反应^[17]，将更多的有机物质保留在焦炭，减少了热解过程中的焦炭损失^[18]。类似的结果可见于磷酸浸渍生物质的热解研究^[19]。此外，固体磷酸释放的活性磷/硅可与杨木中AAEMs反应^[20]，抑制了其挥发分重整以及热解气与焦炭反应的催化作用^[21]，使得气体产率降低。对比相同工况下PS和PD作用下产物产率结果可以发现，PD对生物油产率提升更为明显，但对焦炭产率提升效果不显著。

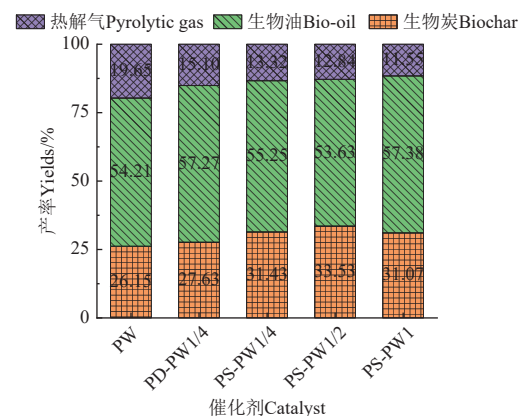


图3 固体磷酸作用下杨木催化热解产物产率
Fig.3 Catalytic pyrolysis product yield of poplar under the action of solid phosphoric acid

2.3 固体磷酸催化剂对热解气体组成及热值的影响

图 4 为杨木催化热解气体产物组成结果。相比原样热解，PS 作用下热解气中 CO 体积比提高了 27.1%~32.4% 且随 PS 添加比例增加呈线性上升趋势；CO₂ 的体积比随 PS 添加比例呈明显降低趋势；CH₄ 体积比降低 6.9%~31.7%，H₂ 体积比较低并且随 PS 比例变化不明显。此外，图 4b 表明 C₂H₆、C₂H₄、C₃H₈ 等小分子气体相比原样热解也均有不同程度降低。相比之下，PD 对热解气 CO 体积比提升仅为 4.02%，且气体热值也略低于 PS。

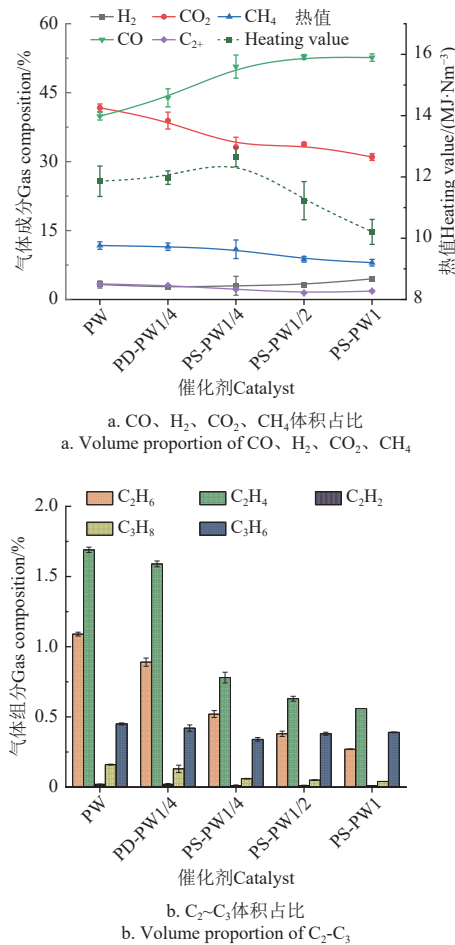


图 4 热解试验主要气体产物组成

Fig.4 Composition of the main gas products from pyrolysis experiments

热解过程中，PS 中 SiP₂O₇ 和 Si₃O(PO₄)₆ 可通过水解形成游离磷酸等活性磷基团，这些磷基团与生物大分子中的含氧官能团（如羧基）反应形成磷酸酯，抑制了羧基官能团在高温下的断裂和 CO₂ 的生成。同时，固体磷

酸表面酸性位点可与生物大分子中极性氧结合，改变邻近碳上的电子云密度和 C-C、C-O 键能，使其更容易断裂并生成 CO 气体^[22-23]。此外，活性磷基团与有机大分子发生交联反应，抑制了甲氧基和烷烃等小分子轻烃的裂解，从而减少了 CH₄ 和 C₂~C₃ 小分子气体的生成^[24-25]。当 PS 添加比例超过 20 % 时，热解气的热值 (Q_{gas}) 相较于未催化热解的热值降低了 5.6%~16.2%。

2.4 固体磷酸催化剂对液相产物组成的影响

图 5 为 PS 催化下杨木热解生物油组分的相对含量变化结果。鉴于生物油组分复杂性，将生物油分为醇类、含氮化合物、酸类、呋喃类化合物、酚类、酮类、醛类、酯类和烃类^[26]。杨木原样 500 °C 热解生物油主要由酚类（34.2%）、醛酮类（27.1%）、酸类（12.3%）等含氧化合物组成，类似结果可见于文献^[27-28]。PS 催化作用下，呋喃类化合物的相对含量显著提高，且随着 PS 掺混比例的增加呈线性上升趋势，生物油中呋喃类化合物相对丰度最高可达 88.6%。PD 虽然也增强了生物油中呋喃类化合物的选择性，但其效果却明显低于 PS。表 3 详细列出了各种呋喃类化合物的相对含量，主要包括糠醛（2-Furaldehyde 简称 FF）、5-甲基糠醛、3-呋喃甲醛、乙酰基呋喃、5-羟甲基糠醛（5-hydroxymethylfurfural HMF）以及少量的糠醇，其中糠醛含量占据主导。呋喃主要通过糖类脱水生成，SPA 释放出的磷活性组分通过强化纤维素、半纤维素等分解形成的脱水糖中间体的结构开环、脱水和环化^[29]，促进 FF 为主的呋喃类产物的相对含量增加。YUAN 等^[30] 也指出磷酸基团能促进纤维素分解过程中 3-OH 和 2-H 位置的脱水反应，有利于裂解竞争途径向 FF 等产物的转化。

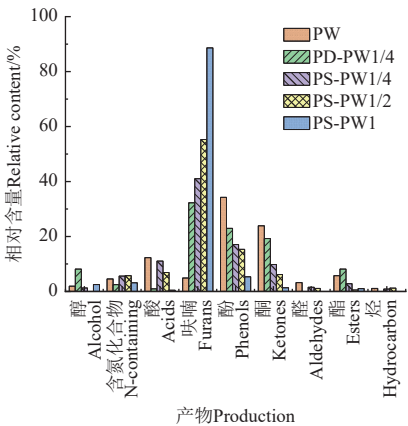


图 5 固体磷酸不同添加比例下的杨木热解生物油成分
Fig.5 Composition of poplar pyrolysis bio-oil under different solid phosphoric acid and addition ratio

表 3 呋喃类产物的相对含量
Table 3 Relative contents of furan products

类别 category	相对含量 Relative content/%				
	PW	PD-PW1/4	PS-PW1/4	PS-PW1/2	PS-PW1
5-乙酰氧基甲基-2-呋喃醛 5-Acetoxymethyl-2-furaldehyde	—	—	1.022 1	0.624 2	—
2-乙酰基呋喃 Ethanone,1-(2-furanyl)-	—	2.111 4	1.758	2.091 7	1.662 1
3-糠醛 3-Furaldehyde	—	—	—	58.380 1	—
5-甲基糠醛 2Furancarboxaldehyde, 5-methyl-	0.146 5	5.167 4	8.294 8	11.995 5	13.896 7
5-甲基糠醛 5Hydroxymethylfurfural	—	—	1.211 4	—	—
糠醛 Furfural	4.181 5	21.976 3	27.194 6	—	73.075 3

生物油中酚类是木质素热解主要产物^[31]，与杨木原样热解生物油中的酚类相比，PS 作用下催化热解生物油中酚类相对含量降低，同时出现了一些不饱和结构的酚类产物。推测是由于 PS 表面酸活性位点促进了烷基酚等物质向焦炭的转化^[32]，这与前述炭产率增加的结果相一致。类似结果可见于文献^[33]。

2.5 固体磷酸催化剂对固相产物性质的影响

2.5.1 焦炭化学组成

表 4 为热解焦炭的元素分析、热值及碳保留率结果。

表 4 热解焦炭的工业分析，碳保留率以及元素分析

Table 4 Ultimate analyses, carbon retention rates and ultimate analyses of pyrolytic char samples										
样品 Sample	灰分 Ash/%	碳保留率 CR/%	元素分析 Ultimate analysis ^{db} /%				H/C	O/C	热值 Heating value/ (MJ·kg ⁻¹)	
			C	H	N	O				
PC	12.90	40.61	73.75	2.71	0.47	10.17	0.037	0.138	30.93	
PD-PW1/4	47.13	47.41	42.78	1.66	0.27	8.16	0.039	0.191	16.99	
PS-PW1/4	41.03	57.12	48.07	1.35	0.37	9.19	0.028	0.191	18.72	
PS-PW1/2	53.76	65.95	37.50	1.52	0.29	6.93	0.041	0.185	14.73	
PS-PW1	63.52	72.28	26.19	1.19	0.23	8.87	0.045	0.339	9.47	

注：CR：碳保留率；PC：杨木原样热解焦炭。
Note: CR: Carbon retention rate; PC: Poplar wood pyrolysis char.

2.5.2 焦炭的红外谱图

图 6 为热解焦炭的红外光谱图。PS 的加入不仅会改变原有官能团的强度和位置，还引入新的含磷官能团。PS 作用下焦炭中-OH 和-C=O 等基团的振动峰有所减弱或消失，且该效应随 PS 添加比例的增加而逐渐增强；同时-C=C 以及芳香族 C-H 伸缩振动强度略有增加。位于 1 167 cm⁻¹ 峰是磷碳类化合物的特征峰^[34]，对于 C-O-P 中 C-O 的伸缩振动^[35-36]，表明热解过程中 P 嵌入到了焦炭表面结构。位于 1 130 cm⁻¹ 附近峰对应磷酸盐或焦磷酸盐中的-P=O 的伸缩振动^[30]。随着 PS 掺混比例的增加，焦炭中 C-O-P 和 P=O 的特征峰强度增强，进一步证明了磷活性基团与焦炭的结合。焦炭中 C-O-P 和 P=O 峰强着固体磷酸掺混比的增加而增强。XRD 结果显示，随着 PS 添加比例的增加，焦炭中无机磷酸盐的含量也相应增加，这与红外光谱分析结果相吻合，表明除了与焦炭结合的磷外，还有相当一部分磷以无机磷酸盐的形式存在。在催化热解焦炭的谱图中 495 cm⁻¹ 附近的峰对应 Si-O 官能团^[37]，而杨木原样热解焦炭中并无此峰，这进一步验证了 PS 水解重新形成 SiO₂ 并释放出活性磷基团。

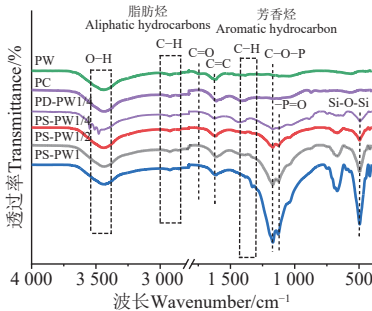


图 6 500 °C 固体磷酸催化杨木热解固体产物红外光谱图
Fig.6 Infrared spectrum of solid products of poplar pyrolysis catalyzed by solid phosphoric acid at 500 °C

3 结 论

本文制备了一种石英砂基固体磷酸催化剂（PS）并

可以看出，PS 作用下焦炭 H/C 和 O/C 摩尔比有不同程度增加，且该趋势随着 PS 掺混比例的增加而增强，这间接验证了固体磷酸中磷活性基团与焦炭反应而嵌入到焦炭结构中，磷活性基团中-OH 导致焦炭 H/C 和 O/C 增加。与原样热解相比，PS 作用下热解碳保留率增加了 40.6%~72.3%，且随 PS 比例增加呈递增趋势，这与前述 PS 减少了生物质中侧键断裂以及-CH₃、C₂~C₃ 小分子气体的生成相符。PD 作用下碳保留率相比原样仅提升 6.8%，固碳效果明显低于 PS。

研究了其对杨木热解产物分布及组成的影响，主要结论如下：

- 1) PS 催化热解使得热解气体总产率和热值相比原样分别降低了 32.2%~41.2% 和 27.1%~32.4%，然后热解气中 CO 体积相比原样增加 27.1%~32.4%。
- 2) PS 显著提高了生物油中呋喃类产物的选择性，并有效抑制了酸、醛酮和酚类化合物的生成。在 PS 与杨木掺混比为 1:1 时，呋喃类产物的质量分数最高可达 88.6%。
- 3) PS 释放的含磷活性基团与焦炭中的含氧官能团发生交联反应，显著提高了热解焦炭的碳保留率。在 PS 与杨木的掺混比为 1:1 时，焦炭的碳保留率最高可达 72.3%。
- 4) 石英砂基 SPA 在提高热解油中呋喃类化合物的选择性以及增加焦炭碳保留率方面，表现出显著优于高岭土基 SPA 的效果。

[参 考 文 献]

[1] AKHTAR J, AMIN N S. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews 2012, 16(7): 5101-5109.
[2] POLIN J P, CARR H D, WHITMER L E, et al. Conventional and autothermal pyrolysis of corn stover: Overcoming the processing challenges of high-ash agricultural residues[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2019, 143: 104679.
[3] CAO B, WANG S, HU Y M, et al. Effect of washing with diluted acids on Enteromorpha clathrata pyrolysis products: Towards enhanced bio-oil from seaweeds[J]. Renewable Energy 2019, 138: 29-38.
[4] ZHOU X, XU D, YAN Z, et al. Production of new fertilizers by combining distiller's grains waste and wet-process phosphoric acid: Synthesis, characterization, mechanisms and application[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 367: 133081.
[5] ZHANG F, XU L J, XU F X, et al. Different acid pretreatments at room temperature boost selective saccharification of lignocellulose via fast pyrolysis[J]. Cellulose, 2021, 28(1): 81-90.

- [6] MO L, ZHOU S, YANG S, et al. Hemp-derived activated carbon supported zero-valent iron as a heterogeneous fenton catalyst for the treatment of pulping effluent[J]. *Bioresources*, 2020, 15(3): 4996-5011.
- [7] WU Q, ZHAO B, LIU S, et al. From cellulose to 1, 2, 4-benzenetriol via catalytic degradation over a wood-based activated carbon catalyst[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(10): 3423-3432.
- [8] HAN Q N, WANG J, GOODMAN B A, et al. High adsorption of methylene blue by activated carbon prepared from phosphoric acid treated eucalyptus residue[J]. *Powder Technology*, 2020, 366: 239-248.
- [9] ZHANG Z B, LU Q, YE X N, et al. Selective production of levoglucosenone from catalytic fast pyrolysis of biomass mechanically mixed with solid phosphoric acid catalysts[J]. *BioEnergy Research*, 2015, 8(3): 1263-1274.
- [10] GUAN W, TSANG C-W, LIN C S K, et al. A review on high catalytic efficiency of solid acid catalysts for lignin valorization[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 298: 122432.
- [11] SANTANDER J A, ALVAREZ M, GUTIERREZ V, et al. Solid phosphoric acid catalysts based on mesoporous silica for levoglucosenone production via cellulose fast pyrolysis[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2019, 94(2): 484-493.
- [12] ZHANG Y Y, LEI H W, YANG Z X, et al. From glucose-based carbohydrates to phenol-rich bio-oils integrated with syngas production via catalytic pyrolysis over an activated carbon catalyst[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(14): 3346-3358.
- [13] ZHU Y, TAN Z, LIU H, et al. Effects of volatile-char interaction on the product properties from municipal sludge pyrolysis[J]. *Fuel*, 2023, 335: 126936.
- [14] SHENG C, AZEVEDO J L T. Estimating the higher heating value of biomass fuels from basic analysis data[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2005, 28(5): 499-507.
- [15] TOHDEE K, MUKJINDA S, SEMMAD S, et al. A comparative performance of heterogeneous catalyst derived from diatomaceous earth, empty fruit bunch, and montmorillonite treated by acid and metal oxide for ethyl lactate production[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2023, 142: 104670.
- [16] ZENG D L, ZHANG Q, CHEN S Y, et al. A novel solid phosphoric acid from rice hull ash for olefinic alkylation of thiophenic sulfur in gasoline[J]. *Materials Research Bulletin*, 2015, 72: 276-279.
- [17] MOULEFERA I, GARCÍA-MATEOS F J, BENYUCEF A, et al. Effect of co-solution of carbon precursor and activating agent on the textural properties of highly porous activated carbon obtained by chemical activation of lignin with H_3PO_4 [J]. *Frontiers in Materials*, 2020, 7: 153.
- [18] CHU G, WANG W, ZHAO J, et al. Transformation of phosphorus species during phosphoric acid-assisted pyrolysis of lignocellulose[J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 866: 161010.
- [19] HOSSEINZAEI B, HADIANFARD M J, RUIZ-ROSAS R, et al. Effect of heating rate and H_3PO_4 as catalyst on the pyrolysis of agricultural residues[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 168: 105724.
- [20] DUPONT C, JACOB S, MARRAKCHY K O, et al. How inorganic elements of biomass influence char steam gasification kinetics[J]. *Energy*, 2016, 109: 430-435.
- [21] WANG K G, ZHANG J, SHANKS B H, et al. The deleterious effect of inorganic salts on hydrocarbon yields from catalytic pyrolysis of lignocellulosic biomass and its mitigation[J]. *Applied Energy*, 2015, 148: 115-120.
- [22] 秦倩文. 煤灰对生物质热解产物分布及转化机制的影响研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2022.
- QIN Qianwen. Effect of Coal Ash on the Distribution And transformation of Biomass Pyrolysis Products[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2022. (in Chinese with English abstract)
- [23] 薛俊杰, 蔡伟, 马中青, 等. 气化温度和当量比对玉米秸秆气化多联产物特性的影响[J]. *农业工程学报* 2022, 38 (Supp.): 265-272.
- XUE Junjie, CAI Wei, MA Zhongqing, et al. Effects of gasification temperature and equivalent ratio on the properties of products from maize stover gasification polygeneration[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2022, 38(Supp.): 265-272. (in Chinese with English abstract)
- [24] TUMBURE A, BISHOP P, BRETHERTON M, et al. Co-pyrolysis of maize stover and igneous phosphate rock to produce potential biochar-based phosphate fertilizer with improved carbon retention and liming value[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(10): 4178-4184.
- [25] 周臻, 相瑞隆, 田红. 有机酸处理条件对玉米秸秆热解特性的影响[J]. *农业工程学报* 2020, 36 (1): 266-273.
- ZHOU Zhen, XIANG Ruilong, TIAN Hong. Effects of acid treatment conditions on pyrolysis characteristics of corn stovers[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2020, 36(1): 266-273. (in Chinese with English abstract)
- [26] 平济舟, 邓云棋, 王杰. 农业废弃物加氢热解联合挥发分催化加氢制燃料油[J]. *农业工程学报* 2024, 40(15): 164-173.
- PING Jizhou, DENG Yunqi, WANG Jie. Production of fuel oil from agricultural residues by hydropyrolysis integrated with volatile catalytic hydrogenation[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2024, 40(15): 164-173. (in Chinese with English abstract)
- [27] ECHRESH ZADEH Z, ABDULKHANI A, SAHA B. A comparative production and characterisation of fast pyrolysis bio-oil from Populus and Spruce woods[J]. *Energy*, 2021, 214: 118930.
- [28] DONG C Q, ZHANG Z F, LU Q, et al. Characteristics and mechanism study of analytical fast pyrolysis of poplar wood[J]. *Energy Conversion and Management*, 2012, 57: 49-59.
- [29] HU B, LU Q, WU Y T, et al. Insight into the formation mechanism of levoglucosenone in phosphoric acid-catalyzed fast pyrolysis of cellulose[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 43: 78-89.
- [30] YUAN H, LI C, SHAN R, et al. Municipal sludge derived solid acids for levoglucosenone production via cellulose fast pyrolysis[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 167: 105663.
- [31] 马中青, 王浚浩, 黄明, 等. 木质素种类和催化剂添加量对热解产物的影响[J]. *农业工程学报* 2020, 36(1): 274-282.
- MA Zhongqing, WANG Junhao, HUANG Ming, et al. Effects of lignin species and catalyst addition on pyrolysis products[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2020, 36(1): 274-282. (in Chinese with English abstract)

- [32] SOCCI J, SARAEIAN A, STEFANIDIS S D, et al. The role of catalyst acidity and shape selectivity on products from the catalytic fast pyrolysis of beech wood[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2022, 162: 104710.
- [33] LIU J, JIANG J, HUANG H. Selective Pyrolysis Behaviors of Willow Catalyzed via Phosphoric Acid[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 724-725: 413-418.
- [34] PUZUY A M, PODDUBNAYA O I, MARTINEZ-ALONSO A, et al. Synthetic carbons activated with phosphoric acid III. Carbons prepared in air[J]. *Carbon* 2003, 41(6): 1181-1191.
- [35] YANG F L, TONG X, XIA F F, et al. Efficient hydroxymethylfurfural production over phosphoric carbon solid acids[J]. *Catalysis Letters*, 2018, 148(7): 1848-1855.
- [36] ZHANG Y Y, LEI H W, YANG Z X, et al. Renewable high-purity mono-phenol production from catalytic microwave-induced pyrolysis of cellulose over biomass-derived activated carbon catalyst[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(4): 5349-5357.
- [37] DAOUI-BAHAR H, BOUTOUMI H, BOUHAMIDI Y. Preparation of Chromatographic Media from Algerian Diatomite[J]. *Kemija U Industriji-Journal of Chemists and Chemical Engineers*, 2022, 71(3/4): 201-208.

Analysis of catalytic biomass pyrolysis by a novel solid phosphoric acid

ZHU Youjian^{1,2,3}, LIU Diyu¹, HUO Guangxin¹, WU Lei¹, LIU Huihui¹, YANG Wei¹,
LI Yu¹, XU Yonggui⁴, YANG Haiping^{5*}

(1. College of New Energy, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China; 2. International Joint Laboratory of Ceramic-based New Energy Materials, Zhengzhou 450002, China; 3. Henan Collaborative Innovation Center for New Energy Vehicles, Zhengzhou 450002, China; 4. Henan Science and Technology Exchange Center, Zhengzhou 450002, China; 5. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Pyrolysis can convert the biomass into pyrolysis gas, coke, and bio-oil. With the aid of pyrolysis, the biofuels can be utilized to produce the high-value value-added chemicals. Recently, the phosphorous catalysts have been introduced into biomass pyrolysis to produce the chemicals, such as levoglucosan, furans, and high-surface-area activated carbon. However, most research has focused mostly on the directed preparation of bio-oil. It is still lacking on the effects of the solid phosphoric acid on the biomass catalytic pyrolysis. This study aims to explore the catalytic performance of solid phosphoric acid in biomass pyrolysis. A quartz sand-based solid phosphoric acid catalyst (PS) was also prepared using impregnation. A series of experiments were conducted on the catalytic pyrolysis using poplar wood. A diatomaceous earth-based solid phosphoric acid catalyst (PD) was also prepared for comparison. Firstly, the catalysts were characterized using BET, SEM, and XRD techniques. A comparison was then made on the composition and morphology of the catalysts before and after the reaction. The catalytic mechanisms were then determined during pyrolysis. Finally, the pyrolysis experiments were performed to investigate the effect of the PS catalyst and its addition ratio on the yield and composition of pyrolysis products. The results showed that the PS was reduced the yield of pyrolysis gas by 32.2% to 41.2%, compared with non-catalytic pyrolysis, while the yield of coke increased by 18.8% to 28.2%. This trend was attributed to the cross-linking reactions between the phosphoric acid and the macromolecular organic structures in the poplar wood. In terms of pyrolytic gas, the proportion of CO increased by 27.1% to 32.4%, whereas the proportions of CH₄, CO₂, and C₂-C₃ decreased, leading to a reduction of 5.6% to 16.2% in the heating value of the gas. Furthermore, the PS was has significantly enhanced the selectivity of furan compounds in the bio-oil. The relative abundance of furan compounds reached 88.6%, when the PS-to-poplar wood ratio was 1:1. Although the PD was also enhanced the selectivity of furan compounds in the bio-oil, its effect was significantly lower than that of PS. In terms of the char, the carbon retention rate increased by 40.6% to 72.3% in the catalytic pyrolysis, compared with the non-catalytic pyrolysis. The active species in the PS were formed C-O-P, C-PO₃, and C₂-PO₂ chemical bonds on the char surface after the cross-linking reactions with the oxygen-containing functional groups of the biomass, indicating the inhibited cracking of side-chain structures. In contrast, the PD was improved only the carbon retention rate by 6.8%, indicating the a much lower retention of solid carbon, compared with the PS. The products were obtained from the solid phosphoric acid-catalyzed pyrolysis of poplar wood. It was found that the PS exhibited the a strong selectivity for the furan compounds in bio-oil, indicating the great potential to for the production of furans from biomass pyrolysis. Additionally, the PS significantly was improved the carbon retention rate in char after cross-linking reactions with oxygen-containing functional groups. Therefore, the PS shared the significant potential in the preparation of furan chemicals for the high carbon retention rate during biomass pyrolysis. These findings can provide valuable insights into the new solid phosphoric acid catalysts and the high-value utilization of lignocellulosic biomass.

Keywords: solid phosphoric acid; biomass; catalytic pyrolysis; carbon retention