

第一届全国青年燃烧学术会议

The 1st National Young Scholar Meeting on Combustion Research



生物质催化热解制取高价值**含氧**化学品和液体燃料的基础研究

汇报人： 张会岩

所在单位： 东南大学



汇报内容

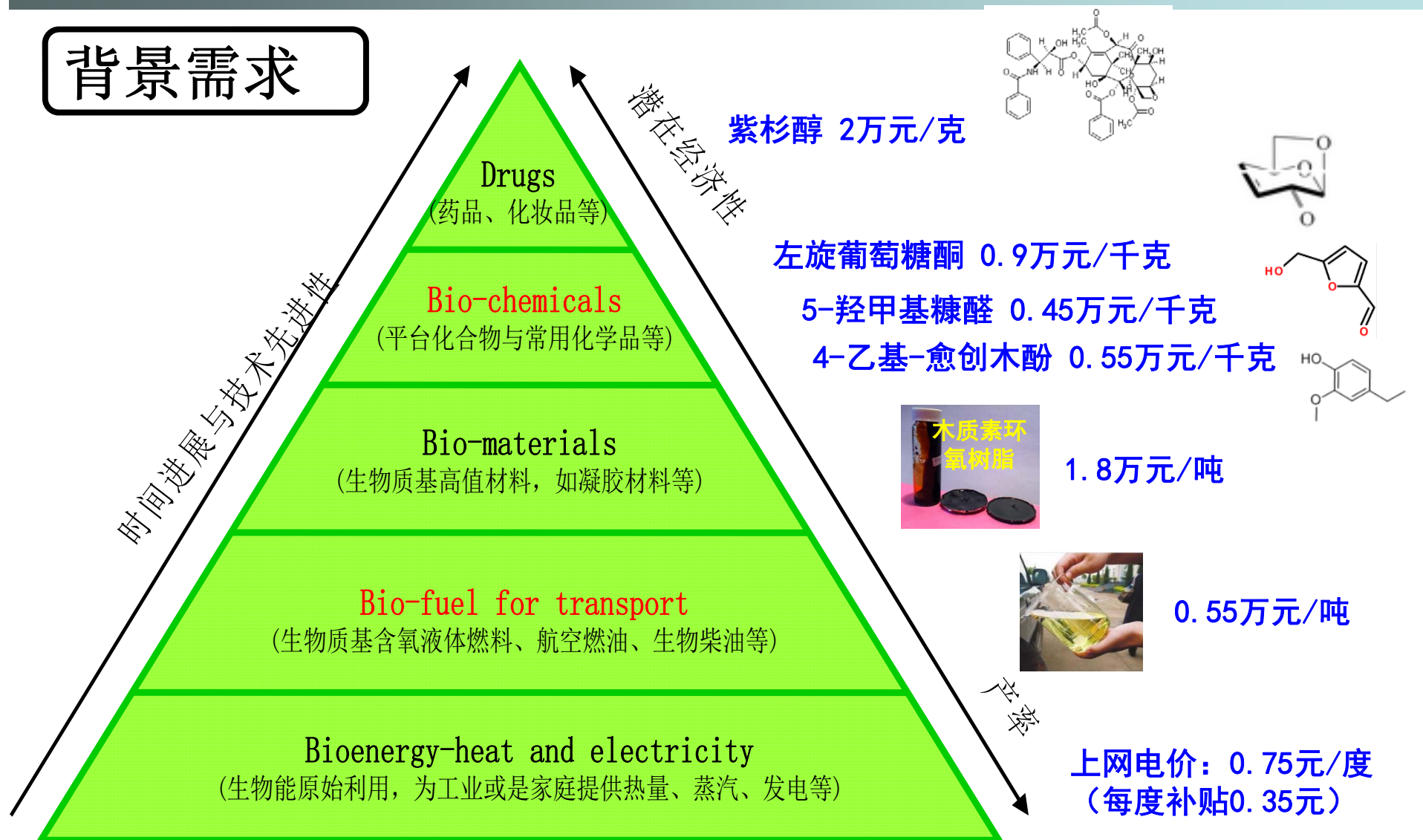
一、过去的工作

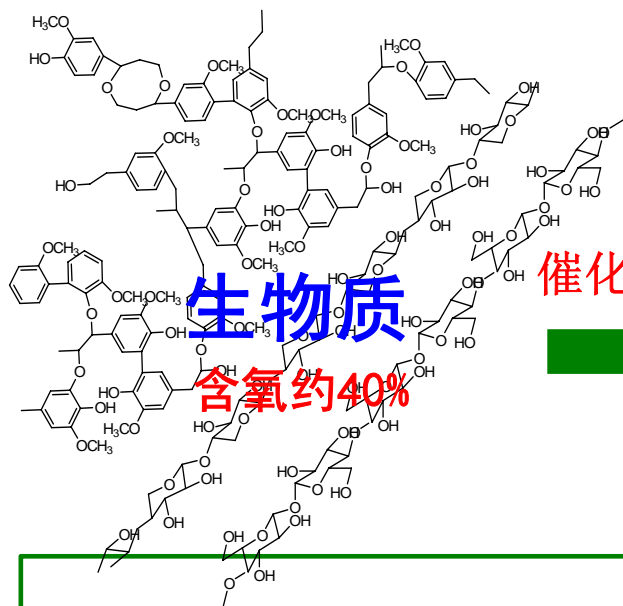
二、目前研究前沿与难点问题

三、未来可能的研究方向与合作

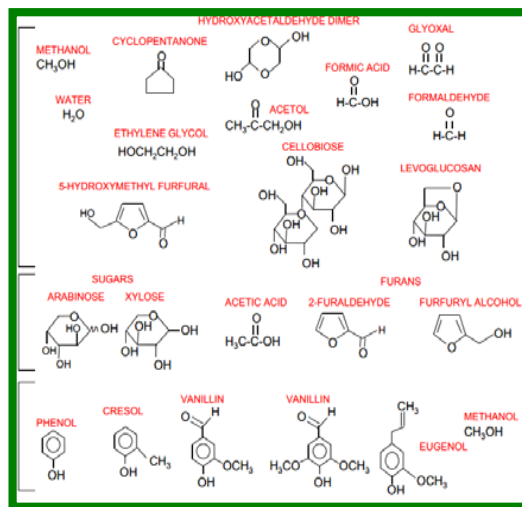
一、过去的工作

背景需求





催化热解



环构化

多次催化氧化
(最难的反应之一)

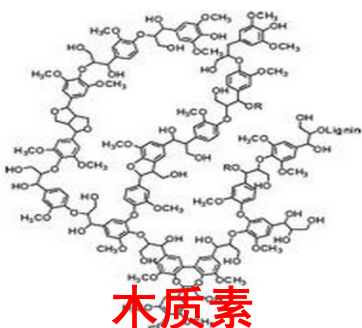
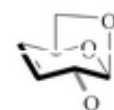
石油

几乎不含氧

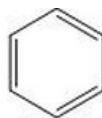


利用热解脱水产生的羰基
催化热解氧重组

适合制备高价值酮类
和呋喃类含氧化学品

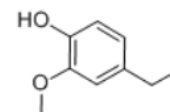


R-OH



利用苯环和羟基
催化热解含氧官能团定向转移

适合制备高价值苯酚类
含氧化学品



我们的思路：以含氧产品为导向，根据生物质高含氧官能团的特征，保存其中的氧，通过有序断键和氧转移，制取高价值含氧化学品（石油很难制得），剩余部分制取含氧液体燃料（燃烧清洁）。

生物质制备高价值产品受到国内外广泛关注

nature

CHEMICAL ENGINEERING

Hybrid routes to biofuels

Lanny D. Schmidt and Paul J. Dauenhauer

Traditional methods for making fuels from biomass come in two forms — biological or chemical. The latest approach combines the best of both worlds, and heralds the advent of a second generation of biofuels.

Carbohydrates from biomass will almost certainly provide the source of carbon-based fuels of the future. But the fuel of choice and the method of production are still uncertain^{1,2}. In the absence of an optimal process, there is a vigorous debate over whether the biomass conversion system should be thermochemical (using heat and metal catalysts) or biological (using enzymes and microorganisms). The

what we want (oxygen-deficient fuels). Carbohydrates, such as cellulose and starch, comprise as much as 75% of biomass sources — typically, corn (maize), trees and grasses. These carbohydrates take the form of large polymer chains assembled from thousands of sugar units; each unit contains six carbon atoms and a similar number of oxygen atoms. But optimal fuel molecules for conventional power systems,

reacted on metal catalysts to form synthetic diesel (Fig. 1a). In other words, the carbohydrates were broken down to single-carbon components and then built up again to larger molecules. But this process generates significant entropy, and about half of the carbohydrate's energy is lost in the process³. The alternative biological approach uses enzymes to break down starch and cellulose

nature

Formic-acid-induced depolymerization of oxidized lignin to aromatics

Mireza Rahimi¹, Arne Ulbrich¹, Joshua J. Coon^{1,2} & Shannon S. Stahl¹

Lignin is a heterogeneous aromatic biopolymer that accounts for nearly 30% of the organic carbon on Earth¹ and is one of the few renewable sources of aromatic chemicals². As the most recalcitrant of the three components of lignocellulosic biomass (cellulose, hemicellulose and lignin)³, lignin has been treated as a waste product in the pulp and paper industry, where it is burned to supply energy and recover pulping chemicals in the operation of paper mills⁴. Extraction of higher value from lignin is increasingly recognized as being crucial to the economic viability of integrated biorefineries^{5,6}. Depolymerization is an important starting point for many lignin valorization strategies. However, it must be coupled to a selective and efficient

studies of wood pulp delignification in the context of paper production have shown that oxidation of the C α alcohol to a ketone (for example by using stoichiometric Mn or Cr oxide reagents) facilitates the removal of lignin from cellulose, apparently by promoting cleavage of the β -O-4 linkage^{7,8}. This concept has not been applied to the production of low-molecular-mass aromatics from lignin. Several groups, including our own, have probed the reactions of oxidized lignin model compounds, such as 2 (Fig. 1b), with varying degrees of success^{9,10,11}. The recent development of a method for the chemoselective aerobic oxidation of C α alcohols to ketones in native lignin, which achieved ~90% conversion to 2 (Fig. 1b), could be a direct illustration of the potential of oxidized

nature

Opportunities and challenges for a sustainable energy future

Steven Chu¹ & Arun Majumdar¹

Access to clean, affordable and reliable energy has been a cornerstone of the world's increasing prosperity and economic growth since the beginning of the industrial revolution. Our use of energy in the twenty-first century must also be sustainable. Solar and water-based energy generation, and engineering of microbes to produce biofuels are a few examples of the alternatives. This Perspective puts these opportunities into a larger context by relating them to a number of aspects in the transportation and electricity generation sectors. It also provides a snapshot of the current energy landscape and discusses several research and development opportunities and pathways that could lead to a prosperous, sustainable and secure energy future for the world.



生物质制备高价值产品

(Science、Nature期刊近五年来发表了50余篇相关的研究和综述性文章)



Shape-selective zeolite catalysis for bioplastics production

Michiel Dusselier et al.
Science 349, 78 (2015);
DOI: 10.1126/science.aaa7169



Nonenzymatic Sugar Production from Biomass Using Biomass-Derived γ -Valerolactone

Jeremy S. Luterbacher et al.
Science 343, 277 (2014);
DOI: 10.1126/science.1246748



Solid Nanoparticles that Catalyze Biofuel Upgrade Reaction at Water/Oil Interface

Steven Crossley et al.
Science 327, 68 (2010);
DOI: 10.1126/science.1180769

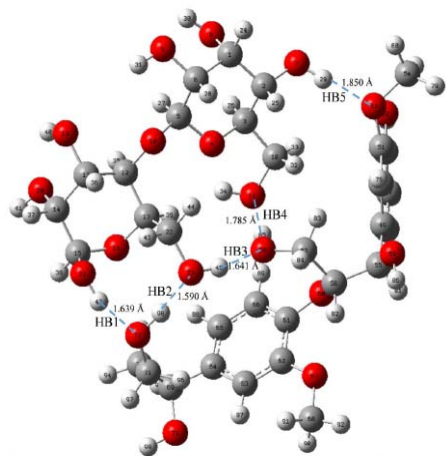
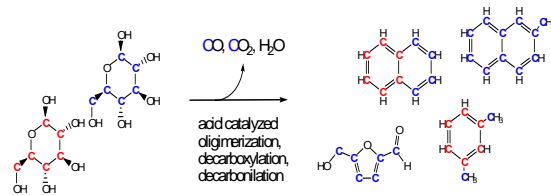


Integrated Catalytic Conversion for Transportation Fuels
Jesse Q. Bond et al.
Science 327, 1110 (2010);
DOI: 10.1126/science.1184382

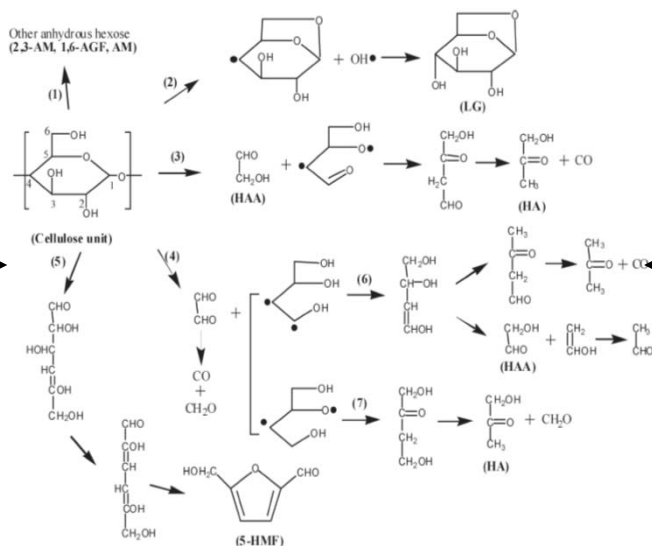
生物质制备高价值产品已经成为目前研究的前沿和热点

催化化学领域国际权威Dumesic教授（美国科学院院士）在Science等杂志上发表多篇论文评价：生物质热解是很好的断键方法，其中催化转化能够定向制备高价值化学品，目前面临巨大的机遇和挑战。

热解机理与途径解析

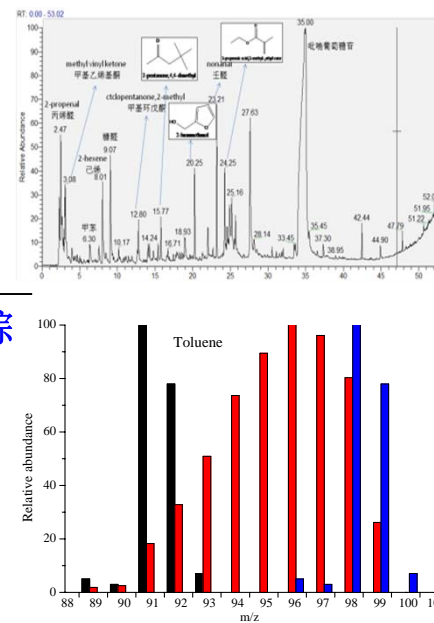


分子模拟
理论方法



Py-GC/MS

同位素示踪



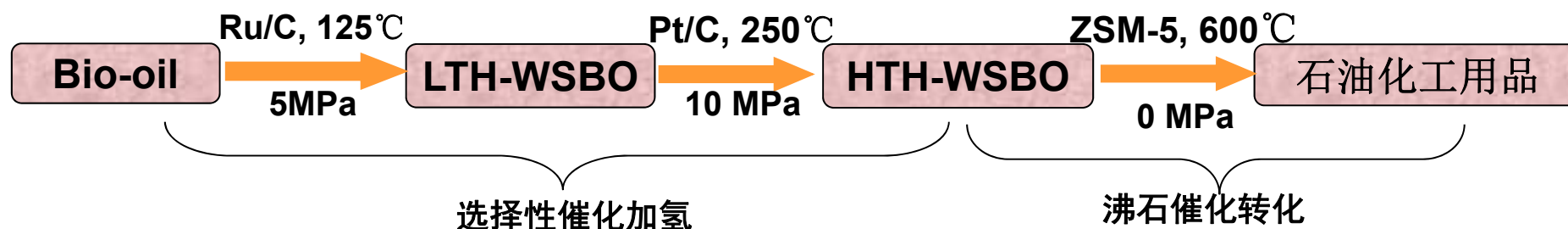
创新点：提出并采用产物间的动力学关系、同位素示踪、量子化学等方法，研究催化与非催化条件下生物质分子断键次序与产物生成途径。

- [1] H.Y. Zhang, R. Xiao, *Green Chemistry*, 2012
 [2] H.Y. Zhang, R. Xiao, *Energy Environmental & Science*
 [3] H.Y. Zhang, R. Xiao, *Energy & Fuels*, 2014

科学意义: 从分子层面揭示生物质热解反应的机理与途径

① 生物质热解制油-催化提质

问题与难点：现有技术存在转化率低和催化剂易失活两大难题。



创新点：与国外学者联合提出了生物质分级转化制备高品质多元醇类含氧液体燃料和化学品的的方法，目标产品收率较传统工艺提高3倍以上，共同在2010年Science上发表研究论文（排名第2）。

[1] T. Vispute, H.Y. Zhang, A. Sanna, R. Xiao, G. W. Huber, Science, 2010

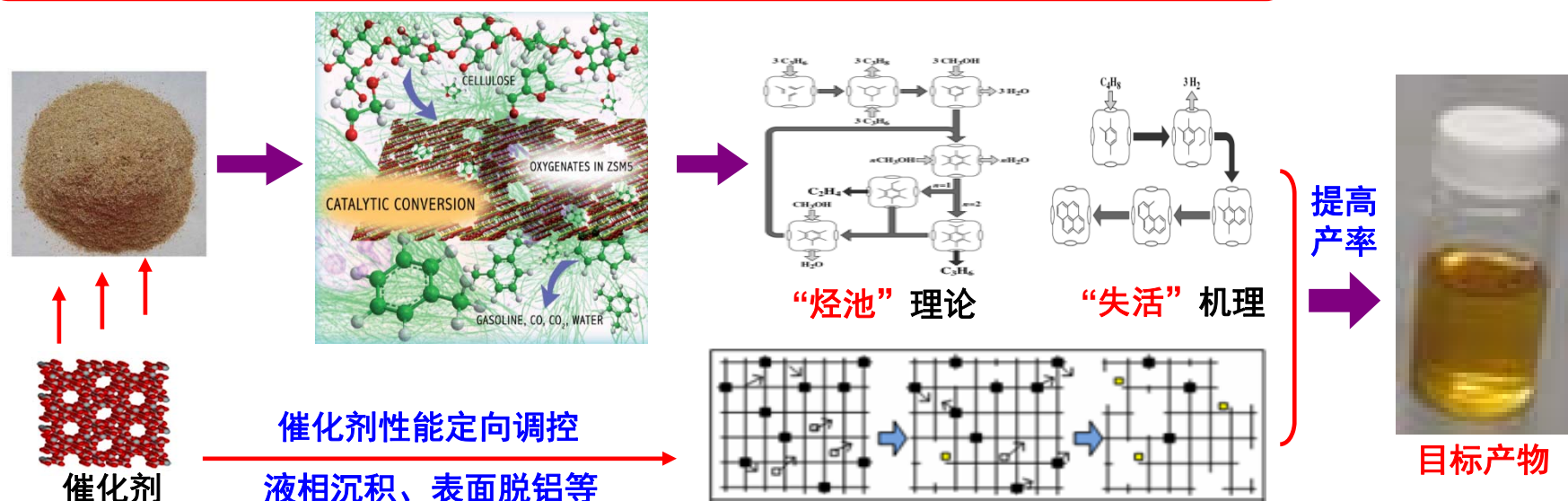
[2] H.Y. Zhang, R. Xiao, RSC Advances, 2013

[3] R. Xiao, H.Y. Zhang, PCT 国际专利（PCT/CN2012/085920；PCT/CN2014/080907）

科学意义：突破了生物油品质提升的技术瓶颈，获得了生物质制备高品值液体燃料与化学品的途径

②生物质直接催化热解

问题与难点： 生物质热解制油-提质工艺复杂、路线长



创新点： 率先提出生物质直接催化热解思路，一步法获得高价值产品，并采用液相沉积、表面脱铝等调控催化剂酸位点，提高目标产物产率和催化剂使用寿命。

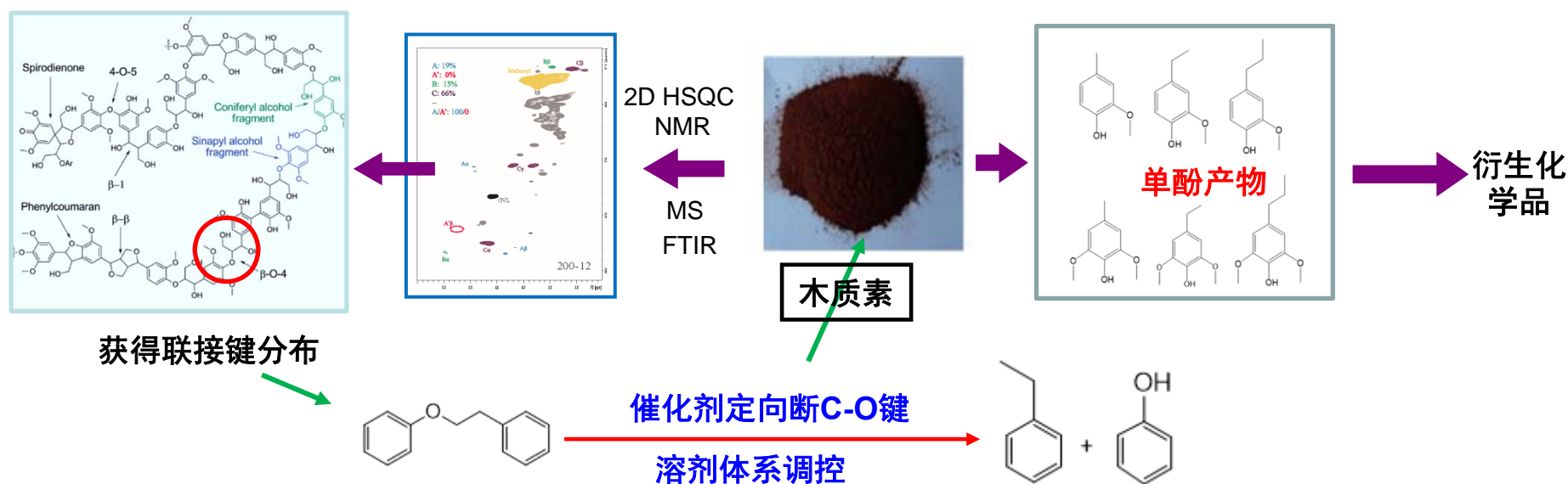
[1] H. Zhang, R. Xiao, *Bioresource Technology*, 2009

[2] H. Zhang, R. Xiao, *RSC Advances*, 2013

[3] H. Zhang, R. Xiao, *Bioresource Technology*, 2014。共计发表相关SCI收录论文16篇。

③木质素催化解聚制备单酚化学品

问题与难点：木质素结构复杂——难解聚、产物易缩聚、收率低



创新点：采用2D NMR、MS、UV等多种分析手段解析了木质素中连接键分布，通过调控溶剂体系和催化剂，定向断C-O键，实现了木质素中90%的 β -O-4键断裂，单酚收率达7%，且反应体系温和。

[1] J. Hu, R. Xiao, H.Y. Zhang, RSC Advance, 2015

[2] H.Y. Zhang, R. Xiao, Bioresource Technology, 2015

成果应用

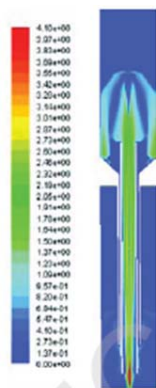
生物油
提质制
备含氧
液体燃
料方法

关键技术
突破 (廉
价催化剂开
发、氢源自
给、反应器
放大)

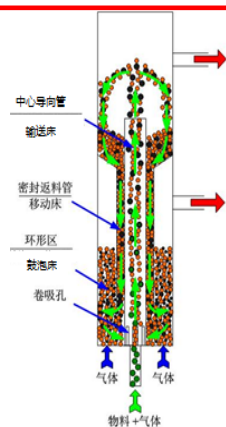


千吨级生物油提质制备含氧液体
燃料中试示范系统

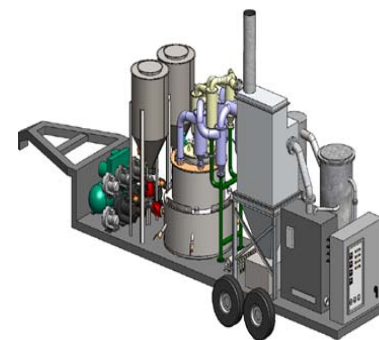
催化
热解
机理



数学模型



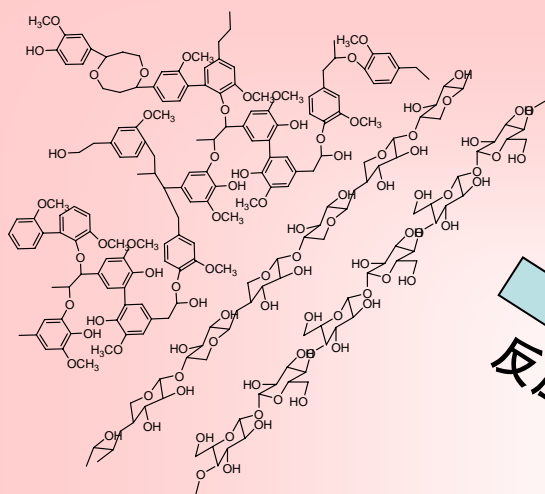
新型反应器



在建5000吨/年移动式生物
质催化热解装备

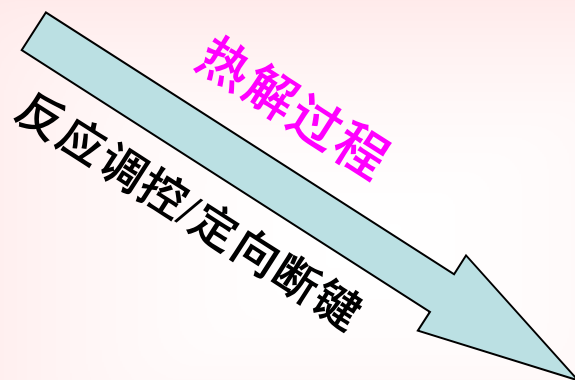
二、目前研究前沿与难点问题

关键科学问题

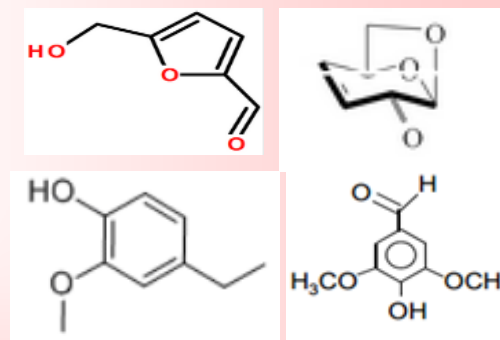


生物质
含氧官能团种类多

挑战：通过反应调控/定向断键高选择性地将分子中的氧有序转移到特定位置，形成稳定含氧化化学品。



高价值产品
官能团有序组合

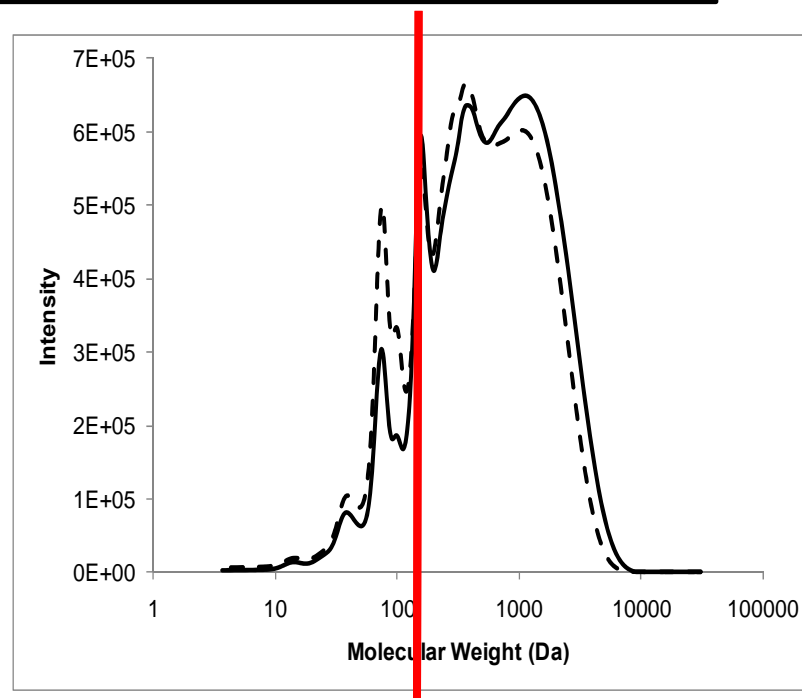
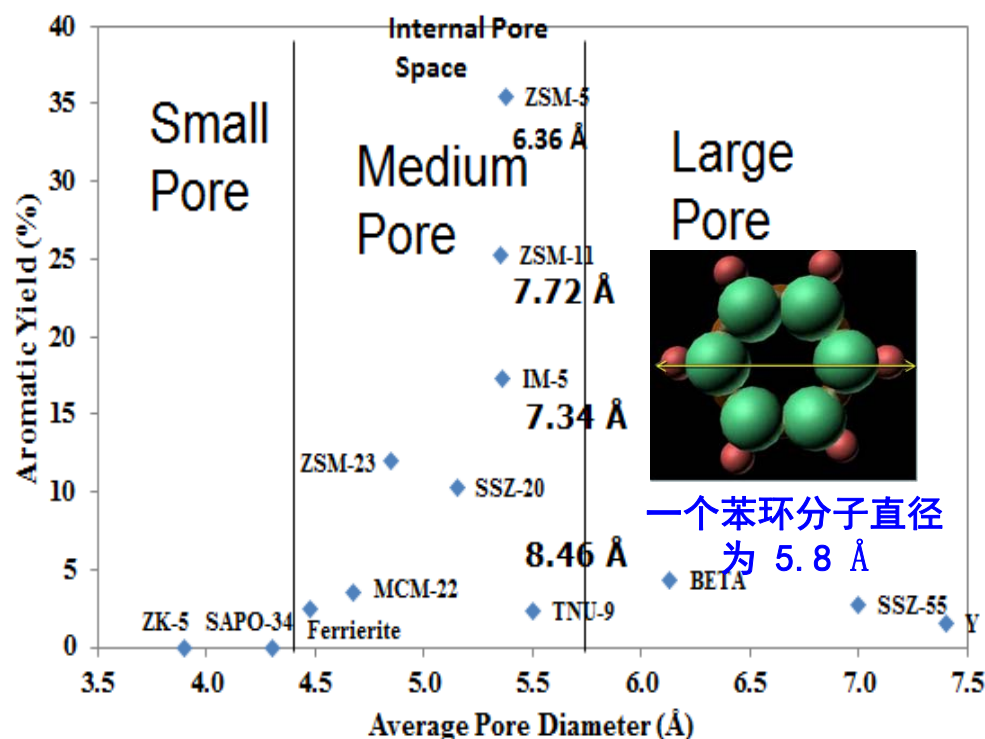


关键科学问题：

- (1) 如何设计、调控催化热解，实现定向转化成含氧的目标产品
- (2) 如何构建催化热解新模式，实现过程清洁高效

问题1—如何断键：如何将生物质有效热解断键到与催化剂孔道匹配的分子直径，是难点之一。

获得含氧化学品需要催化剂具有孔道尺寸最佳值，但生物质热解产物分子量分布广泛，大分子物质无法进入孔道被催化转化，导致目标产物产率低。



热解反应条件调控
断键、定向转化协同催化剂

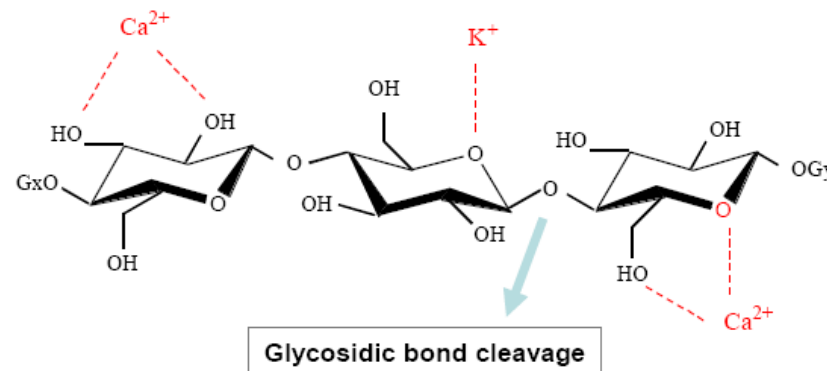
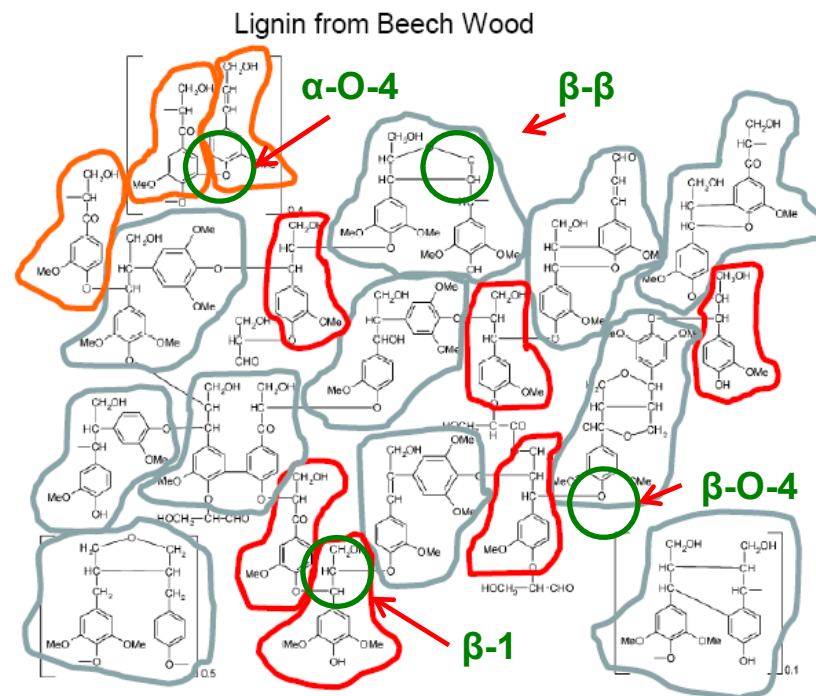
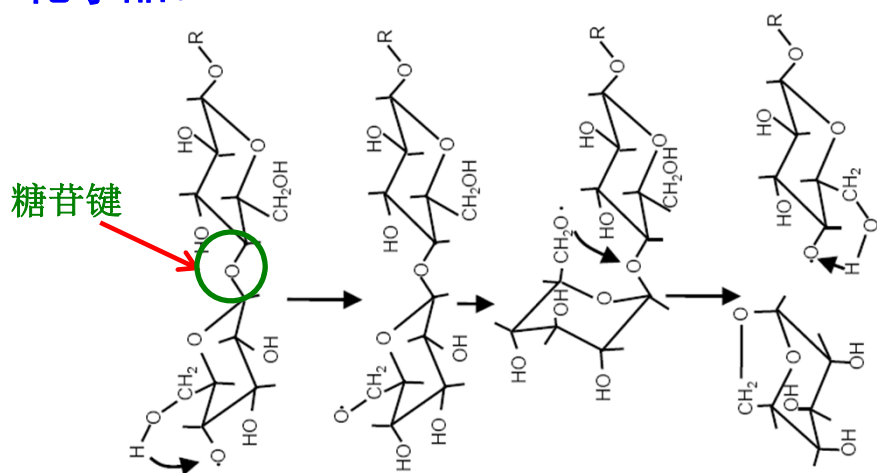


断键机理，断键和定向转化
协同作用机制

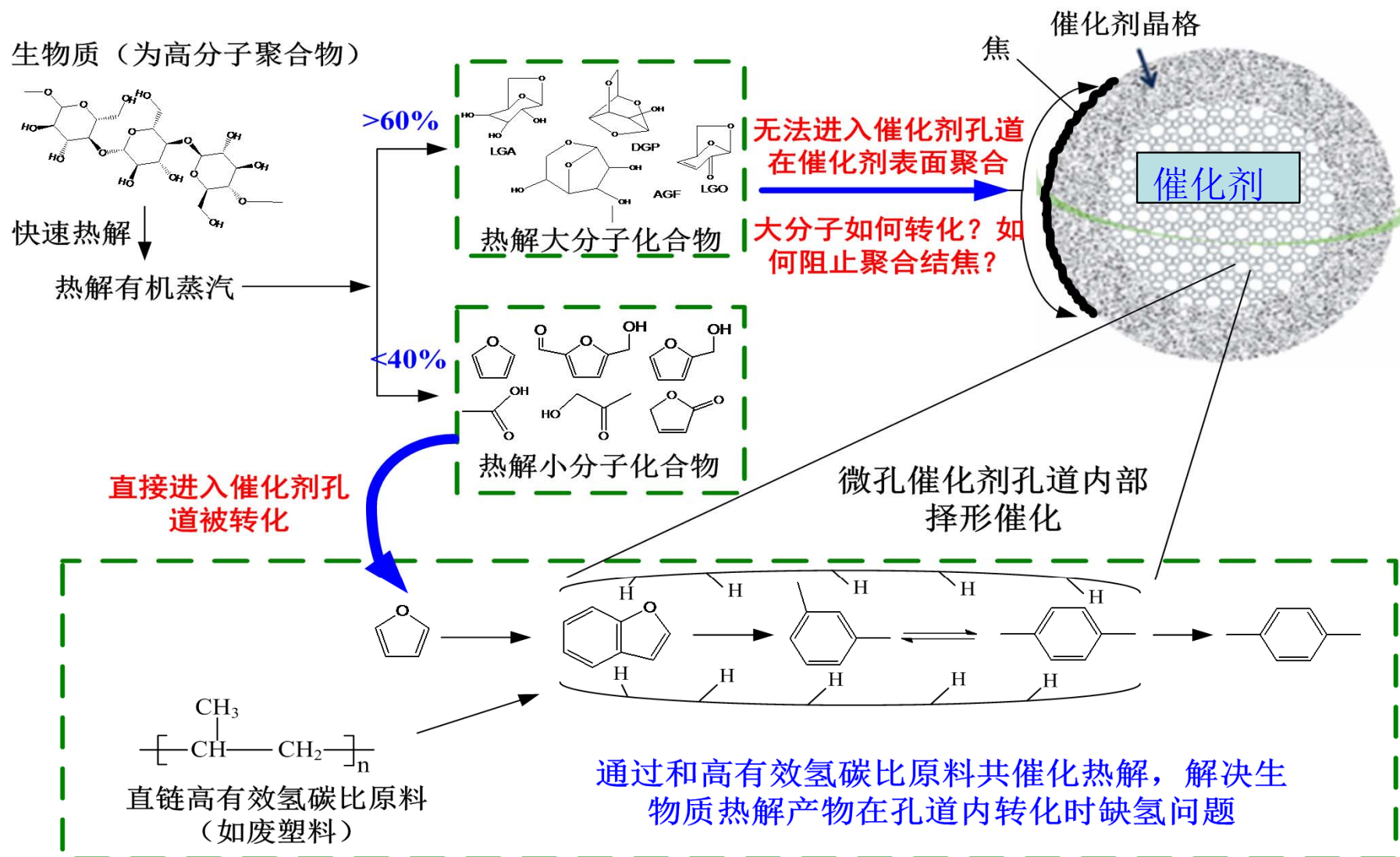
问题2--如何定向氧转移：如何设计催化剂和反应过程实现定向断键和氧转移。

首先，获得原料中连接键的分布，通过分子计算获得断键能垒，探索出易于断裂的含氧连接键（如 β -O-4比 α -O-4更易断裂）。

然后，根据不同氧连接键断键和氧转移特性，设计催化剂和反应过程，实现定向制备某种化学品。

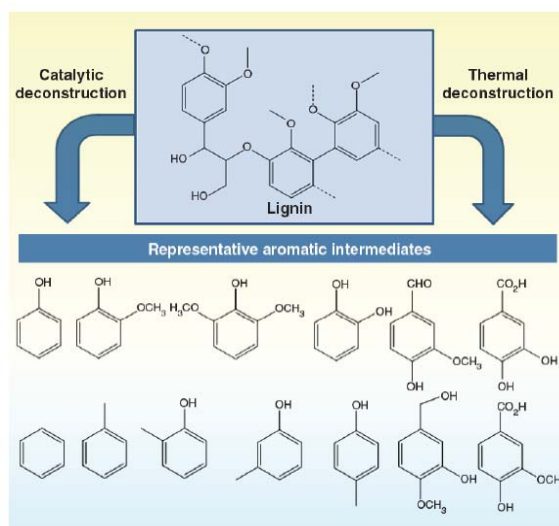
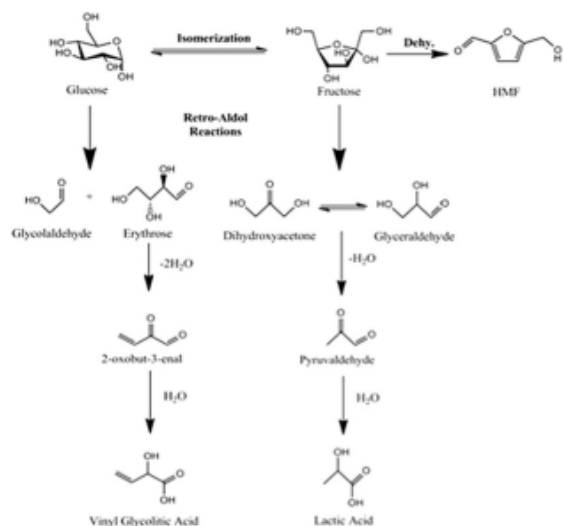
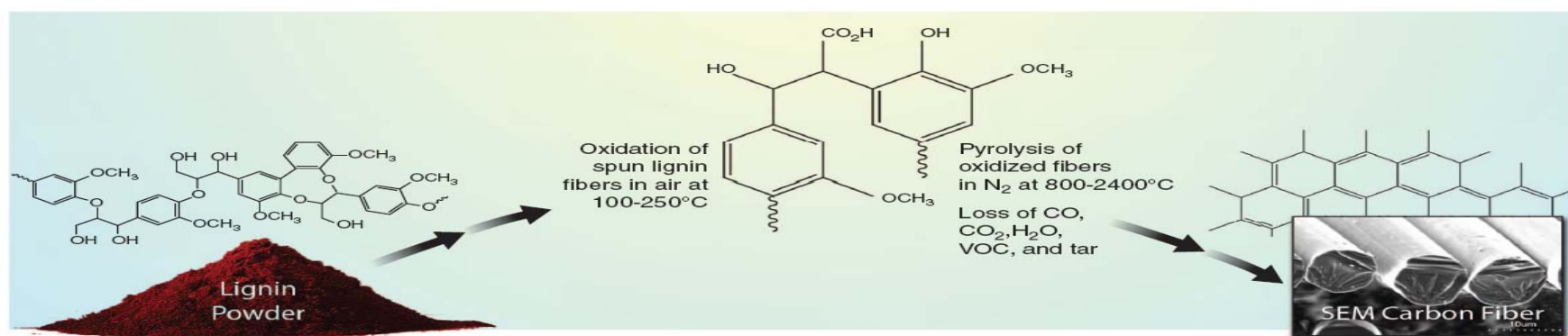


问题3—如何减少结焦失活：在制备含氧化化学品过程中，热解组分复杂，活性较强，易于造成催化剂表面积碳失活。



问题4--如何抑制产物二次聚合：生物质通过热解聚的方法可以得到含氧化学品，但如何抑制产物的就地再聚合和二次反应是难点之一。

Biomass → 5-hydroxymethylfurfural(HMF) → polyethylene terphthalate



溶剂、气氛来钝化和隔离易聚合产物



聚合机理，钝化机制

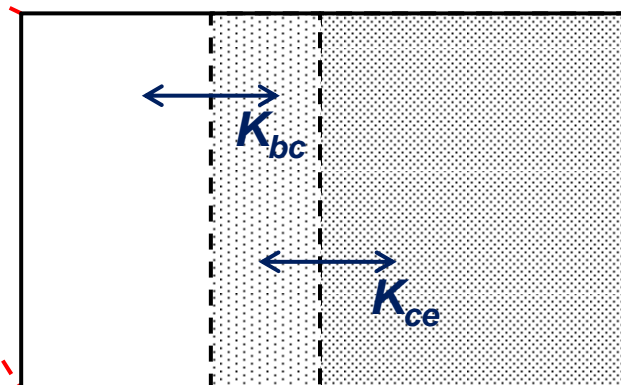
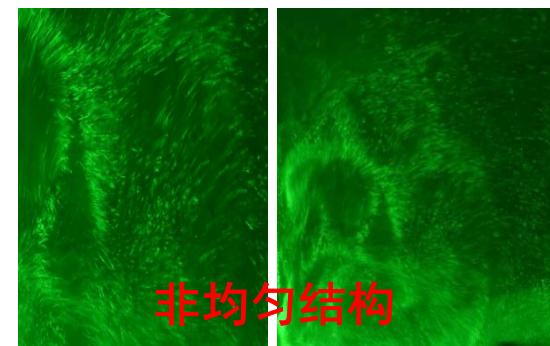
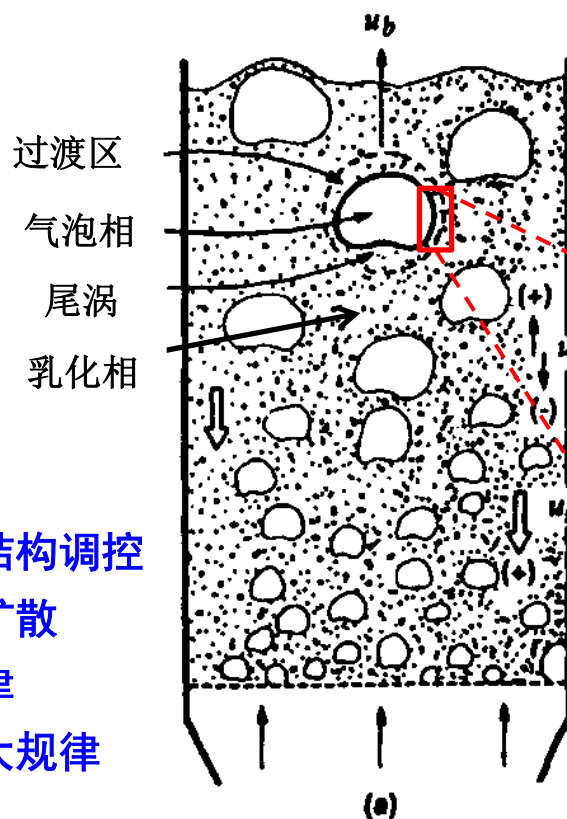
如木质素中甲氧基很活泼

问 题5--如何实现高效传热传质：主要研究生物质热解、定向催化氧转移、催化剂再生等反应中物质的扩散和能量的传递，流动和反应的匹配规律。

◆不稳定含氧化合物碰撞聚合

◆宽泛分子量物质的扩散速率相差大

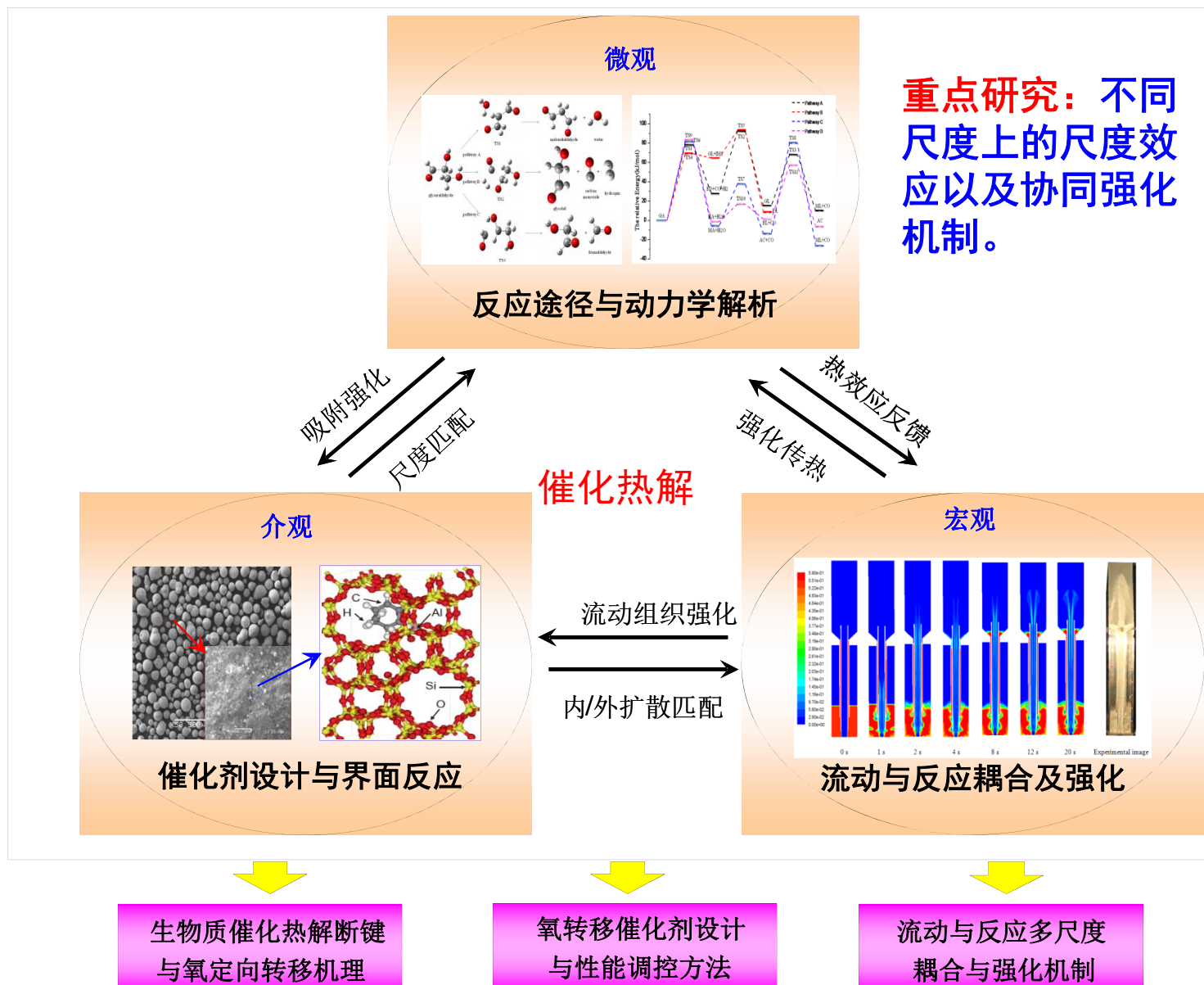
- (1) 催化剂和气泡非均匀结构调控
- (2) 反应物和产物的快速扩散
- (3) 流动和反应的匹配规律
- (4) 催化热解反应器的放大规律



气泡快速流动时产生

三、未来可能的研究方向和合作

多尺度研究思路



三、未来可能的研究方向和合作

① 微观层面上：反应途径与动力学解析

- 1、通过量子化学模拟和微反实验，结合2D NMR、MS、FTIR、UV等分析手段，从分子层面上探索生物质断键过程中含氧官能团的重组规律，揭示催化剂作用下氧连接键的定向转移机制，解析含氧化学品生成的反应途径，指导催化剂的设计；
- 2、通过实验设计和数据演算，去除内外扩散等流动因素的影响，获得催化热解的本征反应动力学，建立催化热解模型，应用于模拟中，提高模拟的精度和模型的外延性。

三、未来可能的研究方向和合作

② 介观层面上：催化剂设计和界面反应调控

- 1、以某种或某几种含氧化合物为目标产物，根据微观反应机制的探索，获得断键薄弱环节，设计新型断键、氧转移催化剂，通过调控活性组分、载体、助剂的复方配伍，对催化剂进行孔道修饰等，研究催化剂的构效关系，最大化提高目标产物收率和选择性；
- 2、研究反应界面的流固耦合规律与强化机制，如孔道结构参数对反应分子内扩散过程影响，“扩散-吸附-反应”过程的匹配与强化方法等；
- 3、研究催化剂表面积碳形成和演变过程，获得积碳失活机理，探索抑制积碳方法，研究催化剂再生机理和循环使用性能。

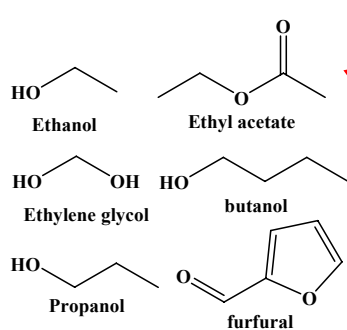
三、未来可能的研究方向和合作

③ 宏观层面上：流动与反应耦合强化

- 1、结合微观反应与颗粒内扩散的尺度效应，有针对性的进行反应器内流动形式的设计与优化，获得不同区域的颗粒循环量、反应速率协调及其与流动的匹配关系与强化机制；
- 2、建立跨尺度的数学模型，研究微观反应、介观扩散、宏观流动与耦合之间的相互作用机制和尺度效应，指导设计生物质制取含氧化学品的催化热解新模式。

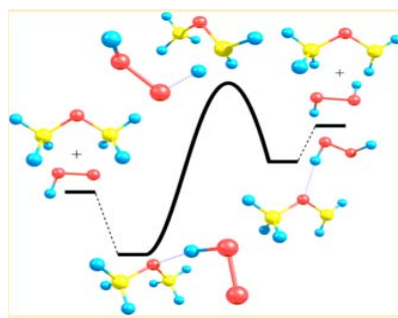
三、未来可能的研究方向和合作

含氧液体燃料燃烧理论基础的建立与完善

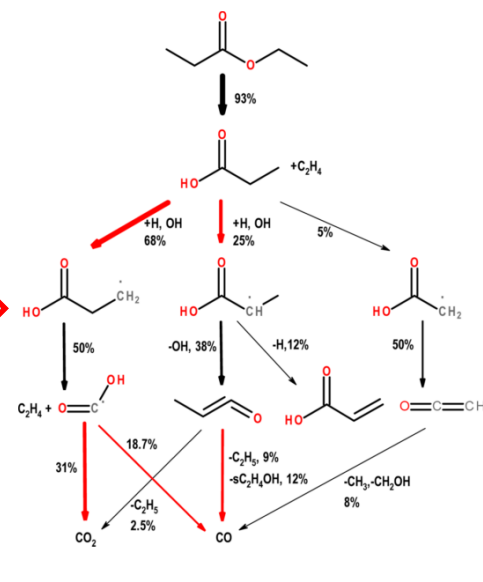
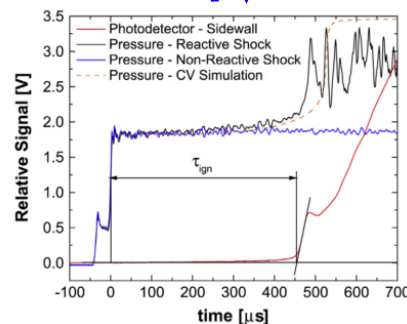


含氧液体燃料

反应途径计算



相互验证



燃烧动力学特性

含氧液体燃料 燃烧机理

污染物生成 机制与排放规律

与传统燃料 共燃机理

三、未来可能的研究方向和合作

其他可能的合作方向

- 1、产物分离和提纯研究
- 2、原料和产物分子结构的识别
- 3、催化热解中含氧官能团自由基的在线检测技术
- 4、.....

谢谢各位专家，敬请批评
指导！

