

ZSM-5/SBA-15 复合分子筛催化热解稻壳 制备芳烃化合物研究

杨俊涛^{1,2} 王绍庆^{1,2} 刘元虎^{1,2} 李志合^{1,2} 易维明^{1,2*}

(1.山东理工大学农业工程与食品科学学院,淄博 255000;

2.山东省清洁能源工程技术研究中心,淄博 255000)

摘 要 通过后合成法制备了 ZSM-5/SBA-15 复合分子筛,利用 X 射线衍射、透射电子显微镜、BET 比表面积测试法和傅里叶变换红外光谱等表征方法对合成的分子筛催化剂进行了表征,在立式固定床反应器进行稻壳热解实验,分析了 ZSM-5/SBA-15 复合分子筛催化热解制备芳烃化合物的性能。结果表明:ZSM-5/SBA-15 具有微-介孔复合结构;与未添加催化剂相比,催化剂的加入使得热解油中芳烃化合物(主要是苯、甲苯、二甲苯、萘和甲基萘等)的产率得到有效提高。此外,与 ZSM-5 相比,ZSM-5/SBA-15 的加入提高了液体产物的产率,降低了气体产物的产率;而且单环芳烃(苯、甲苯和二甲苯)的产率和选择性都得到提高,单环芳烃选择性达到 84.6%,与之相应的是多环芳烃的产率明显下降。

关键词 ZSM-5/SBA-15,复合分子筛,催化热解,芳烃

Research on arene production from rice husk catalytic pyrolysis over composite molecular sieve of ZSM-5/SBA-15

Yang Juntao^{1,2} Wang Shaoqing^{1,2} Liu Yuanhu^{1,2} Li Zhihe^{1,2} Yi Weiming^{1,2}

(1.School of Agricultural and Food Science,Shandong University of Technology,Zibo 255000;

2.Shandong Research Center of Engineering and Technology for Clean Energy,Zibo 255000)

Abstract The micro-mesoporous composite molecular sieve of ZSM-5/SBA-15 was successfully synthesized by after synthesis.The physical structure of material was characterized by XRD, TEM, BET and FT-IR. Their catalytic performance in pyrolysis reaction of rice hull was evaluated also. The results demonstrated that ZSM-5/SBA-15 had the advantages over either microporous or mesoporous materials, compared with non-catalyst, the addition of catalyst can effectively improve the yield of aromatic hydrocarbon in pyrolysis oil (mainly benzene, toluene, xylene, naphthalene and methylnaphthalene). Compared with ZSM-5, the yield of BTX (benzene, toluene and xylene) in bio-oil was improved effectively due to the addition of mesopore or micropore composite molecular sieves, and the selectivity increased to 84.6%. The yield of some pahs was reduced significantly.

Key words ZSM-5/SBA-15, composite molecular sieve, catalytic pyrolysis, arene

芳烃(如苯、甲苯、二甲苯等)作为基本有机化工原料,广泛应用于塑料、农药、医药、燃料工业,目前主要通过石油加氢裂解获得。芳烃在使用过程中会带来环境负效应,如大气污染、温室效应等。近年来,用无污染的可再生原料制备芳烃化合物成为国内外研究的热点。其中,生物质资源作为一种洁净且可再生的能源,是唯一可替代化石能源转化成气态、液态和固态燃料以及其他化工原料或者产品的

碳资源,受到了研究人员的青睐。生物质快速热解技术因具有设备简单、转化高效、经济效益好等特点^[1]而得到快速发展。但通过快速热解制备的生物油存在高含氧量、高含水率、强酸性、强腐蚀性、低热值及稳定性差等缺点,在很大程度上制约了该技术的发展。因此通过调控催化体系,定向控制生物质热解过程,实现芳烃目标产物在生物油中的高度富集,然后分离获取高价值燃料和化学品受到研究人

基金项目:国家自然科学基金项目(51276103,51406108);泰山学者工程专项经费,山东省优势学科资助项目联合资助

作者简介:杨俊涛(1990-),男,硕士研究生,从事生物质催化热解研究。

联系人:易维明(1963-),男,教授,主要从事生物质能源开发和综合利用工作。

员的广泛关注。

Carlson 等^[2-4]研究了 ZSM-5 催化剂对锯末、葡萄糖等原料对热解产物中芳烃产率的影响。结果表明, ZSM-5 具有较好的芳烃选择性, 所制芳烃的碳选择性为 45%。赵岩等^[5]考察了 5 种分子筛催化剂(ZSM-5、HZSM-5、MCM-41、 β -分子筛和 NAY 分子筛)催化热解纤维素的效果, 结果表明 HZSM-5 活性最佳。与不添加催化剂相比, 加入 5 种催化剂后芳烃化合物的选择性大幅度提高。Mihalcik 等^[6]用 H-Mordenite, H-ZSM-5, H-Y, H-Beta, H-Ferrierite 分子筛催化剂热解木质纤维素制备生物油。结果表明, 分子筛的加入可以有效降低热解产物的氧含量, 其中 H-ZSM-5 芳构化性能较好, 芳香族碳氢化合物的含量明显提高。这表明分子筛在生物质催化热解中发挥着重要作用, 有助于提高热解液体产物中芳烃化合物的选择性。

目前用于生物质热解的分子筛结构主要有微孔和介孔 2 种。孔结构会影响催化转换过程, 化合物分子在分子筛孔道内通过一系列反应(如脱水、脱氧反应, 低聚反应和芳构化)转化为芳烃。微孔分子筛由于自身孔径的限制, 使得大分子物质参与反应受限, 易结焦^[7-8]。介孔分子筛的大比表面积和孔隙率可以在一定程度上弥补微孔分子筛的不足, 为大分子反应提供有利的空间构型, 但是其应用受限于自身孔壁的无定形性。因此, 将微孔与介孔分子筛有机结合, 可以克服单一孔道的限制, 制备具有复合孔结构的多级孔分子筛。刘小娟^[9]采用硅铝源法合成了 Si/Al(摩尔比)不同的 ZSM-5/Al-MCM-4 复合分子筛, 在固定床反应器进行了催化热解实验, 研究了催化剂组成对生物质热解反应的影响。结果表明: 合成的催化剂同时具有 MCM-41 的六方孔道结构和 ZSM-5 的 MFI 型孔道结构。与 ZSM-5(38)相比, 具有微-介孔复合结构的 ZSM-5(38)/Al-MCM-41(x)催化剂更利于芳香类化合物的生成。

本研究通过后合成法制备 ZSM-5/SBA-15 复合分子筛, 考察了 ZSM-5/SBA-15 分子筛催化剂对稻壳热解实验的催化效果, 从而进一步富集生物油中芳烃类化合物, 为生物质原料绿色高效转化从而制备燃料和化学品提供理论依据和技术参考。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

以稻壳为原料, 将稻壳自然风干经粉碎机粉碎, 筛分选取粒径 300~450 μm 的稻壳并放入干燥箱,

于 105℃ 连续烘干 24h, 稻壳的元素含量及热解反应前组分的含量如表 1 所示(氧元素含量为差减法所得)。

表 1 稻壳的元素含量及热解反应前的组分含量

项目	元素含量/%				
	w(C)	w(H)	w(O)	w(N)	w(S)
稻壳	42.12	5.14	34.97	1.2	0.3
项目	热解反应前的组分含量/%				
	w(H ₂ O)	w(灰分)	w(挥发分)	w(固定炭)	
稻壳	6.85	16.27	62.6	14.48	

正硅酸乙酯(TEOS), 国药集团化学试剂有限公司; 模板剂三嵌段共聚物 EO20PO70EO20(P123), Sigma 公司; 盐酸(质量分数 36%~38%)、十八水硫酸铝、硝酸镓, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; ZSM-5 分子筛 $[n(\text{SiO}_2):n(\text{Al}_2\text{O}_3)=38]$, 南开大学催化剂厂。

1.2 ZSM-5/SBA-15 复合分子筛的制备

取 2g P123 溶于 55mL HCl 溶液(1.1mol/L), 按照不同配比加入一定量 ZSM-5 分子筛搅拌 2h, 加入 4.2g TEOS, 于 45℃ 搅拌 4h; 然后转移至带有聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜, 在 100℃ 烘箱中静置晶化 48h, 取出冷却后用蒸馏水洗涤并抽滤、烘干, 于 550℃ 煅烧 4h, 得到 ZSM-5/SBA-15 复合分子筛。

1.3 实验装置和实验方法

实验装置主要由热解炉、氮气供给系统、自动喂料系统、温度控制系统、热解油冷凝及收集系统、气体收集系统组成。热解炉为立式固定床电加热炉, 主要分为恒温反应区和催化剂床层, 中间隔层采用石英棉垫片。

称取一定量稻壳粉加入自动喂料系统, 将管式炉程序升温至设定温度 550℃, 反应前通入氮气 5min, 从而保证整个反应系统为无氧环境, 然后启动喂料装置持续喂料, 热解反应开始。生物质原料首先在恒温反应区发生热解反应, 之后热解气经过催化剂床层完成催化提质, 催化后热解气进入冷凝装置进行充分冷却, 从而完成液相产物的收集。热解反应时间持续约 10min。

参数测量: 实验前分别称取反应管和冷凝装置质量; 待热解反应完成后, 再次称量反应管和冷凝装置质量, 得到液体产物和固体产物质量。气体产物质量利用差减法得到(气体产物质量=热解稻壳质量-液体产物质量-固体产物质量)。

1.4 分析与表征

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, Sirion 200型, 美国 FEI 公司)对催化剂的微观形貌进行观察; 采用多晶 X 射线衍射仪(XRD, AXS D8 Advance型, 德国 Bruker 公司)对催化剂进行表征; 采用比表面积及孔径分析仪(ASAP 2460 型, 美国 Micromeritics 公司)测定催化剂样品比表面积、孔容和孔径; 采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 5700 型, 美国热电尼高力仪器公司)对样品微观结构进行分析, 扫描范围 $400\sim 4000\text{cm}^{-1}$ 。

采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS, 5973/6890 型, 美国 Agilent 公司)对热解油进行分析。气相色谱仪(GC)操作条件: 进样口温度 280°C , 载气为氮气, 载气流量 $1.1\text{mL}/\text{min}$, 分流比为 $60:1$; DB-1701 毛细管柱 ($60\text{m}\times 0.25\text{mm}\times 0.25\mu\text{m}$), 柱温采用程序升温方式, 初始温度 40°C , 以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 240°C 并保持 5min。质谱仪(MS)操作条件: 接口温度 240°C , 电子轰击(EI)离子源, 电子能量 70eV , 扫描范围 $12\sim 550\text{amu}$ 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 SEM 分析

图 1 为分子筛 SBA-15、ZSM-5 和 ZSM-5/SBA-15 的 SEM 图。由图可以看出, 合成的 SBA-15 介孔分子筛呈长条棒状, 表面光滑; ZSM-5 为六棱柱块状晶体, 晶体表面平整; ZSM-5/SBA-15 复合分子筛由密集的长条棒状颗粒和团簇状颗粒组成, 晶体形貌与单晶相晶体不同。

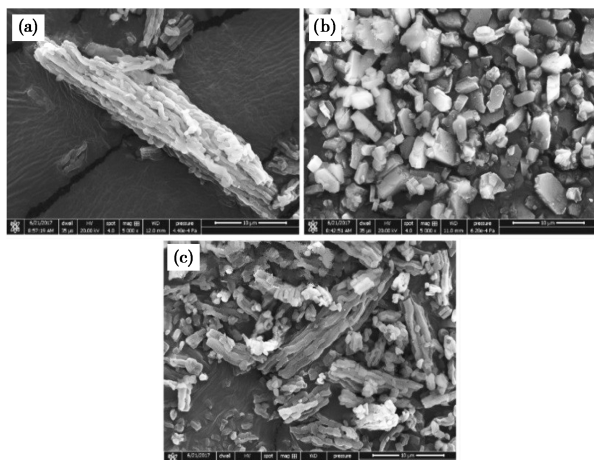


图 1 分子筛 SBA-15、ZSM-5 和 ZSM-5/SBA-15 的 SEM 图

[(a) SBA-15; (b) ZSM-5; (c) ZSM-5/SBA-15]

2.1.2 XRD 分析

小角度 XRD 谱图可有效地反映介孔分子筛空间群的结构特征。图 2(a) 为 SBA-15 和 ZSM-5/SBA-15 的小角度 XRD 谱图。从图可以看出, 在衍射角 $2\theta=0.87^{\circ}$ 、 1.58° 和 1.80° 处可清楚地观察到 ZSM-5/SBA-15(100)、(110) 和 (200) 晶面的 3 个衍射峰, 表示 ZSM-5/SBA-15 孔道结构呈现六角对称空间群结构特征, 说明成功合成了高度有序的介孔材料 ZSM-5/SBA-15。图 2(b) 为 ZSM-5、SBA-15、ZSM-5/SBA-15 样品的 XRD 谱图。由图可以看出, 复合分子筛 ZSM-5/SBA-15 仍具有 ZSM-5 微孔分子筛的 MFI 拓扑结构特征衍射峰, 只是其特征衍射峰强度有所下降, 表明复合分子筛 ZSM-5/SBA-15 结晶度有所下降^[10]。

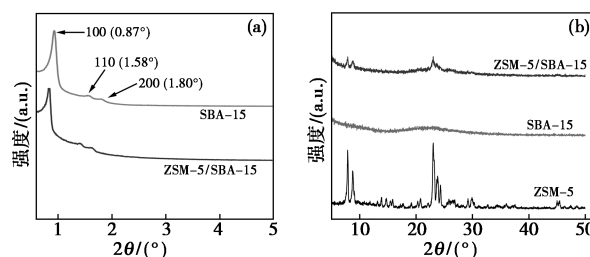


图 2 分子筛 SBA-15、ZSM-5/SBA-15 的小角度 XRD 谱图(a) 及 ZSM-5、SBA-15、ZSM-5/SBA-15 样品的 XRD 谱图(b)

2.1.3 N_2 吸附-脱附表征

图 3 为 ZSM-5、SBA-15 和 ZSM-5/SBA-15 样品的低温 N_2 吸附-脱附等温曲线。由图可知, ZSM-5 分子筛呈现 I 型等温线的特征, 孔道结构单一。与 SBA-15 不同的是, 在相对压力 (p/p_0) 较低范围内, ZSM-5/SBA-15 复合分子筛呈现典型的 I 型微孔吸附曲线特征, 等温线从原点开始迅速上升, 这主要是因为 N_2 分子在孔表面由单层到多层吸附的过程中微孔被 N_2 充满所致, 说明样品存在微孔结构; 在 $0.10 < p/p_0 < 0.65$ 区间, 由于微孔和介孔中单层和多层的吸附效应, 吸附量缓慢上升; 在 $0.65 <$

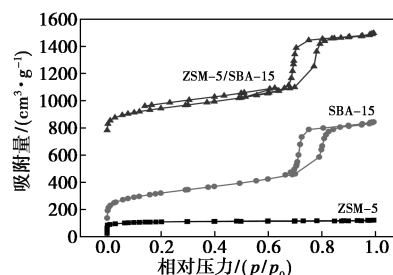


图 3 ZSM-5、SBA-15 和 ZSM-5/SBA-15 样品的低温 N_2 吸附-脱附等温曲线

$p/p_0 < 0.85$ 区间, ZSM-5/SBA-15 复合分子筛可逆性吸附量突然增加, 出现滞后环, 属于典型的 IV 型介孔吸附曲线, 这是管状孔内毛细管凝缩所致^[11-12]。ZSM-5、SBA-15 和 ZSM-5/SBA-15 样品的结构参数见表 2。

表 2 ZSM-5、SBA-15 和 ZSM-5/SBA-15 样品的结构参数

样品	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
ZSM-5	370.48	0.56	0.12
SBA-15	808.14	6.27	1.21
ZSM-5/SBA-15	719.82	6.16	1.10

结合图 3 和表 2 可知: ZSM-5/SBA-15 复合分子筛既含微孔结构又存在介孔结构, 改性过程并未影响复合分子筛的微介孔结构; 与 SBA-15 相比, ZSM-5/SBA-15 的比表面积、孔容和孔径均缩小。

2.1.4 FT-IR 分析

图 4 为 ZSM-5、SBA-15 和 ZSM-5/SBA-15 样品的 FT-IR 谱图。由图可以看出: 晶格散射和吸附水中的羟基带分别位于 $3430, 1629\text{cm}^{-1}$ 处; 分子筛结构振动主要分布在 $400 \sim 1300\text{cm}^{-1}$ 处; 1085cm^{-1} 处宽带吸收峰是由四面体 Si—O—Si 键反对称弹性振动引起的; 800cm^{-1} 附近的吸收峰与 T—O 对称性弹性振动相对应^[12]; 在 458cm^{-1} 处观察到另一个强谱带与 Si—O—Si 弯曲振动相对应。另外, 由图 4 还可以看出, 与 ZSM-5 不同的是, SBA-15、ZSM-5/SBA-15 在 962cm^{-1} 处出现的谱带为 SBA-15 介孔分子筛 Si—OH 的振动吸收峰^[13]。与 SBA-15 相比, ZSM-5、ZSM-5/SBA-15 在 555cm^{-1} 处出现了属于微孔分子筛 ZSM-5 特有的次级结构单元双五元环振动吸收峰^[14], 其中 ZSM-5/SBA-15 峰强度弱于 ZSM-5 的峰强度。由此可以看出, ZSM-5/SBA-15 合成过程中会对微孔分子筛 ZSM-5 产生一定的影响。综合上述分析可知, ZSM-5/SBA-15 复合分子筛既含微孔结构又含介孔结构, 与 N_2 吸附-脱附表征分析结果一致。

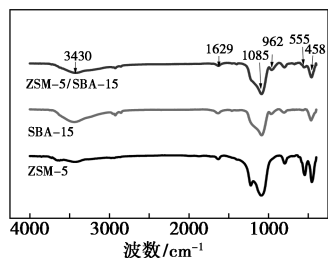


图 4 ZSM-5、SBA-15 和 ZSM-5/SBA-15 样品的 FT-IR 谱图

2.2 稻壳催化热解分析

2.2.1 催化条件对稻壳热解产物产率的影响

不同催化条件下, 稻壳热解产物的产率如图 5 所示。由图可知, 与不添加催化剂相比, 添加催化剂后稻壳热解产物中液体产物产率降低, 气体产物产率增加。添加 ZSM-5/SBA-15 后液体产物产率较高, 达到 31.14% (添加 ZSM-5 液体产物产率为 29.47%), 而气体产物产率较低, 为 42.4% (添加 ZSM-5 气体产物产率为 44.73%)。在不同催化条件下, 通过卡尔费休测水仪检测出液体产物含水率分别为 20.22% (不加催化剂)、23.51% (添加 ZSM-5) 和 22.88% (添加 ZSM-5/SBA-15)。由此可见, 添加催化剂后热解油中含水率增加, 但添加 ZSM-5/SBA-15 的液体产物含水率低于 ZSM-5。

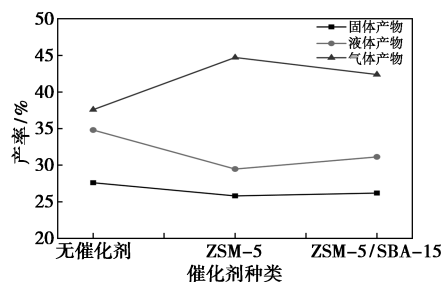


图 5 不同催化条件下稻壳热解产物的产率

2.2.2 催化剂对热解油中芳烃化合物产物分布的影响

稻壳经过快速热解催化后, 热解油中的组分发生了很大的变化, 其中芳烃类化合物含量大幅度增加。表 3 为不同催化条件下热解油中芳烃化合物的 GC-MS 分析结果。由于产物种类繁多, 为了简化数据表 3 仅列出相对峰面积百分比大于 0.2% 的物质。

表 3 热解油中芳烃化合物的 GC-MS 分析结果

组分	相对峰面积百分比/%		
	空白	ZSM-5	ZSM-5/SBA-15
芳烃	0.73	11.11	12.09
苯	—	2.81	3.20
甲苯	0.50	4.04	4.42
二甲苯	0.23	2.03	3.32
单环芳烃总产率	—	8.87	10.79
萘	—	1.18	0.89
甲基萘	—	0.76	0.41
二甲基萘	—	0.30	—
多环芳烃总产率	—	2.24	1.30

由表3可以看出:催化剂的加入可以有效提高热解油中芳烃化合物(主要是苯、甲苯、二甲苯、萘、甲基萘和二甲基萘等)的产率;与ZSM-5相比,添加ZSM-5/SBA-15后,单环芳烃(苯、甲苯和二甲苯)产率提高,而多环芳烃产率明显下降。另外,从图6可以看出:ZSM-5对单环芳烃的选择性为80%,其中对苯的选择性为25.3%,甲苯为36.4%,二甲苯为18.3%;ZSM-5对多环芳烃的选择性为20%,其中对萘的选择性为10.6%,对甲基萘选择性为6.8%,对二甲基萘选择性为2.6%。ZSM-5/SBA-15对单环芳烃的选择性达到84.6%,对多环芳烃的选择性为15.4%。与ZSM-5相比,ZSM-5/SBA-15对单环芳烃的选择性提高了4.6%,而多环芳烃选择性降低。由此可见,ZSM-5/SBA-15复合分子筛更利于单环芳烃的生成,降低了多环芳烃的产率。这可能是由于ZSM-5/SBA-15复合分子筛含有多级孔结构,一些大分子物质更容易进入分子筛孔道进行催化裂解反应,从而减少了产物中大分子物质的含量^[15]。

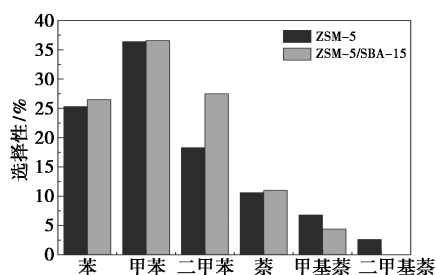


图6 热解油中芳烃化合物的选择性

3 结论

(1)成功制备了ZSM-5/SBA-15复合分子筛,并对其进行了X射线衍射、透射电子显微镜、N₂吸附-脱附、傅里叶变换红外光谱等分析表征。结果表明,ZSM-5/SBA-15复合分子筛既具有SBA-15的六方介孔结构,又具有ZSM-5的微孔结构。

(2)在稻壳热解实验中,与不添加催化剂相比,催化剂的加入降低了热解产物中液体产物的产率,提高了热解油的含水率,气体产物的产率也有所提高,固体产物产率变化不明显。与添加ZSM-5分子筛相比,添加ZSM-5/SBA-15的热解油产率高、含水率低。

(3)与ZSM-5相比,添加ZSM-5/SBA-15复合分子筛后产物芳烃总产率变化不明显,但热解油中单环芳烃(苯、甲苯和二甲苯)产率提高,多环芳烃产率明显降低;单环芳烃选择性达到84.6%,比添加ZSM-5的单环芳烃选择性提高了4.6%。这可能与

ZSM-5/SBA-15复合分子筛的孔道结构有关。

参考文献

- [1] 李小华,王嘉骏,樊永胜,等.Fe、Co、Cu改性HZSM-5催化热解制备生物油试验[J].农业机械学报,2017,48(2):305-313.
- [2] Carlson Torren R, Jae Jungho, Lin Yuchuan, et al. Catalytic fast pyrolysis of glucose with HZSM-5: the combined homogeneous and heterogeneous reactions[J]. Journal of Catalysis, 2010, 270(1): 110-124.
- [3] Carlson Torren R, Cheng Yuting, Jae Jungho, et al. Production of green aromatics and olefins by catalytic fast pyrolysis of wood sawdust[J]. Energy & Environmental Science, 2010, 4(1): 145-161.
- [4] Carlson Torren R, Jae Jungho, Huber George W. Mechanistic Insights from isotopic studies of glucose conversion to aromatics over ZSM-5[J]. Chemcatchem, 2010, 1(1): 107-110.
- [5] 赵岩,刘银.HZSM-5分子筛催化热裂解生物质制备芳烃化合物[J].化工新型材料,2017,45(2):145-147.
- [6] Mihalcik David J, Mullen Charles A, Boateng Akwasi A. Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components[J]. Journal of Analytical & Applied Pyrolysis, 2011, 92(1): 224-232.
- [7] Torren, Carlson R. Green gasoline by catalytic fast pyrolysis of solid biomass derived compounds[J]. Chemsuschem, 2008, 1(5): 397.
- [8] 刘小娟,于凤文,罗瑶,等.不同种类分子筛催化热解纤维素[J].化工进展,2010,29(S1):133-136.
- [9] 刘小娟.复合分子筛催化热解生物质制生物油的研究[D].杭州:浙江工业大学,2011.
- [10] 吴静.多级孔ZSM-5分子筛的合成及其在甲醇制芳烃中的应用[D].上海:华东理工大学,2014.
- [11] Xing Shiyu, Lv Pengmei, Fu Junying, et al. Direct synthesis and characterization of pore-broadened Al-SBA-15[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2017, 239: 316-327.
- [12] Kumaran G M, Garg S, Soni K, et al. Effect of Al-SBA-15 support on catalytic functionalities of hydrotreating catalysts. II. Effect of variation of molybdenum and promoter contents on catalytic functionalities[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(14): 4485-4496; 4747-4754.
- [13] 詹金友,张璐璐,孙尧,等.Sr-ZSM-5-SBA-15复合分子筛的制备[J].石油学报(石油加工),2016,32(5):898-905.
- [14] Serrano D P, Aguado J, Escola J M, et al. Catalytic properties in polyolefin cracking of hierarchical nanocrystalline HZSM-5 samples prepared according to different strategies[J]. Journal of Catalysis, 2010, 276(1): 152-160.
- [15] Zheng Anqing, Zhao Zengli, Chang Sheng, et al. Effect of crystal size of ZSM-5 on the aromatic yield and selectivity from catalytic fast pyrolysis of biomass[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2014, 383-384(3): 23-30.

收稿日期:2017-10-19

修稿日期:2018-11-19