

ZSM-5(38)/Al-MCM-41 复合分子筛对纤维素催化热解的影响

刘小娟, 于凤文, 聂勇, 罗瑶, 计建炳

浙江工业大学 化学工程与材料学院 浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室, 杭州 310032

摘要: 以纤维素为原料, 以自制的不同硅铝比 ZSM-5(38)/Al-MCM-41 微-介孔复合分子筛为催化剂, 在固定床反应器上进行了催化热解实验。采用 XRD 表征分子筛, 采用 GC-MS 分析生物油成分, 考查了催化剂的改变对生物质热解产物及生物油成分的影响。实验结果表明: 添加催化剂后, 生物油产率降低, 且其含水率也有所增加。与未添加催化剂相比, 生物油中 D L-2,3-丁二醇有明显提高。其中, ZSM-5(38)/Al-MCM-41(20) 最有利于苯酚、愈创木酚 (2-甲氧基-苯酚) 的生成。此外, 这几种催化剂均有利于小分子化合物的生成, 其中, ZSM-5(38) 有利于 C₄~C₅ 化合物的生成, 微-介孔复合分子筛则有利于 C₆~C₈ 化合物的生成。

关键词: 复合分子筛, 催化热解, 纤维素, 生物油

Influence of ZSM-5(38)/Al-MCM-41 composite molecular sieve catalysts on pyrolysis of cellulose

Xiaojuan Liu, Fengwen Yu, Yong Nie, Yao Luo, and Jianbing Ji

Zhejiang Province Key Laboratory of Biofuel, College of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, China

Abstract: Pyrolysis of cellulose with different catalysts has been conducted in a fixed-bed reactor. Micro-mesoporous composite molecular sieves of ZSM-5(38)/Al-MCM-41 with different Si/Al ratios were prepared under hydrothermal conditions. With powder X-ray diffraction (XRD), the catalyst samples were characterized. GC-MS was used to analyze the bio-oil composition. The effects of catalysts on the pyrolysis product yields were investigated and the results were compared with the results of experiments performed without catalyst under the same pyrolytic conditions. The presence of the catalysts decreased the liquid yield, while increased the moisture content. The major improvement in the quality of bio-oil with the use of catalysts was the increase of DL-2,3-Butanediol. ZSM-5(38)/Al-MCM-41(20) favored the formation of phenol and 2-methoxy-phenol. In addition, these catalysts were all benefit for the generation of small molecular compounds. Also, it was found that ZSM-5(38) was better for the production of C₄-C₅ compounds.

Received: October 11, 2010; **Accepted:** January 14, 2011

Supported by: National Natural Science Foundation of China (No. 20876150).

Corresponding author: Fengwen Yu. Tel: +86-571-88320598; Fax: +86-571-88320053; E-mail: yufw@zjut.edu.cn

国家自然科学基金 (No. 20876150) 资助。

And micro-mesoporous composite molecular sieves mainly promoted the production of C₆-C₈ compounds.

Keywords: composite molecular sieve, catalytic pyrolysis, cellulose, bio-oil

随着人们对能源需求的日益增长以及对温室气体排放造成的全球气温升高问题的关注,寻找一种可再生的替代能源成为社会关注的焦点。生物质能作为一种可再生能源,具有可持续供应及低含量温室气体排放的优点,可作为一种新能源来替代化石燃料。生物质可以通过热转化的方法得到生物油。然而,热解得到的生物油含氧量高、热值低、腐蚀性强、存储不稳定^[1]以及不易与化石燃料混合^[2]等缺点限制了其实际应用。因此,提高生物油品质成为主要的研究方向之一。生物油品质提升的途径主要有加氢裂化、催化热解^[3-5]等。其中,催化热解操作较简单,成本相对较低。所用催化剂主要是微孔^[6-7]和中孔分子筛^[8]。但由于微孔分子筛孔径较小,大分子难以进入微孔孔道内,阻碍了大分子在孔内发生进一步的催化裂解反应,且扩散阻力较大,在其孔腔内形成的大分子不能快速逸出^[9],易结焦^[10]。而介孔分子筛可以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。但介孔分子筛的酸强度不够,且水热稳定性较差,同样限制了其应用范围^[11]。复合分子筛是一种具有两种或两种以上孔道结构的分子筛。这种具有多重结构和叠加功能的分子筛可以避免单一孔结构的缺陷,多级孔道体系能同时提供尺寸不同的孔道,对解决传质问题有很大帮助,并已应用于重油裂解^[12]、异构化^[13-14]等。但目前还没有关于复合分子筛应用于生物质热解的报道。鉴于以上原因,本研究以不同硅铝比的 ZSM-5(38)/Al-MCM-41 微-介孔复合分子筛对纤维素进行催化热解实验,考察其对热解产物及液体产物组分的影响。

1 材料与方法

1.1 原料

十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) (分析纯;上海

伯奥生物科技有限公司);硝酸铝 (分析纯;上海振欣试剂厂);正硅酸乙酯 (分析纯;上海试剂采购供应五联化工厂);氢氧化钠 (分析纯;杭州萧山化学试剂厂);ZSM-5(38) (CTF-01-38;天津凯美斯特科技发展有限公司);羟丙基甲基纤维素 (300 目;河南惠康有限公司);石英砂 (分析纯;国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 催化剂制备

ZSM-5(38)/Al-MCM-41(x) 的制备过程如下^[15]:将购买的 ZSM-5(38) (记作 Z38) 用一定量的 NaOH 溶液于 80 °C 处理 1 h,另外称取一定量的 CTAB,用去离子水溶解后,将其与碱液处理过的 ZSM-5(38) 混合搅拌 1 h,按照比例依次向混合溶液中加入一定量的正硅酸乙酯及硝酸铝,继续搅拌 1 h,然后转移入晶化釜中晶化 2~3 d,过滤洗涤,102 °C 干燥 24 h,550 °C 焙烧 6 h,得到的样品即为 ZSM-5(38)/Al-MCM-41(x) (x 代表 Si/Al 比,分别为 20、40、60),分别记作 Z38/M20、Z38/M40、Z38/M60。

1.3 热解装置及实验步骤

本实验利用固定床反应器对纤维素催化热解进行了研究。对反应条件的考察发现,当温度为 450 °C,真空度为 0.02 MPa 时,较适合纤维素热解制取生物油。以此为基础,考察了不同种类催化剂对热解产物的影响。

热解装置如图 1 所示。实验时,预先将 10 g 原料加入到反应器中,然后将一定比例的催化剂与石英砂混合物放置在催化剂层中。反应之前,先向装置中通入一段时间的 N₂,以置换装置中的空气,再将反应器加热到设定温度,加热速率为 30 °C/min,并调节真空度至指定值。反应生成的热解蒸汽采用低温 (-10 °C) 冷凝。

待热解气冷凝后,收集冷凝接收器中的液体产物,称量液体产物及残留固体的质量,气体产物的质量采用差减法算出。

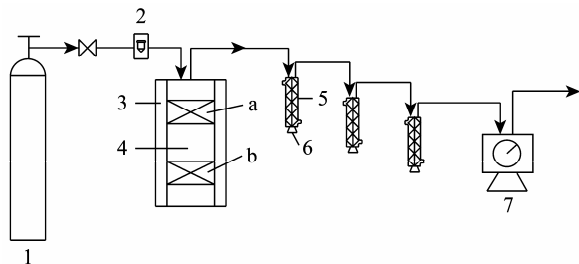


图1 反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus. 1: nitrogen; 2: rotameter; 3: heater; 4: reactor; 5: condenser; 6: collector; 7: vacuum pump; a: catalyst layer; b: sample layer.

2 结果与分析

2.1 催化剂表征

催化剂 ZSM-5(38)和 ZSM-5(38)/Al-MCM-41(40) 的 XRD 谱图如图 2 所示。由图可知, ZSM-5(38)/Al-MCM-41(40) 在 $2\theta=2^\circ$ 左右出现的较强的峰是 (100) 晶面的特征峰, 为 MCM-41 的主衍射峰, 这说明合成的催化剂具有典型的六方孔道结构。但在 4° 左右未出现较明显的 (110)、(200) 晶面衍射峰, 这是由于随着 Al 原子引入量增加, 合成的样品晶粒变小, 规整度降低。在 $8^\circ\sim 9^\circ$ 和 $23^\circ\sim 24^\circ$ 处出现的是 ZSM-5(38) 的特征峰。与 ZSM-5(38) 相比, ZSM-5(38)/Al-MCM-41(40) 的微孔衍射峰有所减弱, 这是由于复合分子筛中的微孔和介孔结构存在着此消彼长的关系, 这也是未出现 Al-MCM-41(110)、(200) 晶面衍射峰的原因之一。

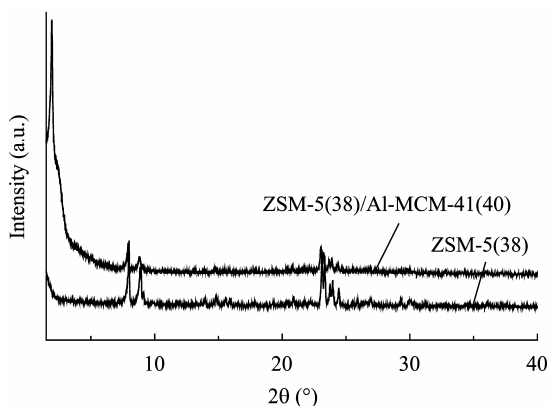


图2 催化剂 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of catalysts.

2.2 催化剂对热解产物分布的影响

通过添加不同种类催化剂, 研究其对催化热解产物的影响, 结果如图 3 所示。与对照组相比, 加入催化剂后, 生物油产率均降低, 最大降幅大约为 10% (以初始反应物为基准), 生物气产率提高。这可能是由于分子筛催化剂具有较大的比表面积, 使得更多的初始热解蒸汽发生二次裂解, 从而提高了生物气产率, 减少了生物油产率, 提高了生物油的含水率。添加等量的微孔催化剂 Z38 与复合催化剂 Z38/M40 后, 两者 Si/Al 比相近, 即 Al 含量相近。由于分子筛的酸性主要取决于活性位 Al 原子的量, 故两者酸性相近, 所以两者催化裂解产物分布基本相同。此外, 随着复合分子筛中硅铝比减少, 作为活性中心的 Al 原子所占比例增加, 催化剂的酸性增强, 使得裂解反应进行得更加完全, 故生物油产率有增加趋势。

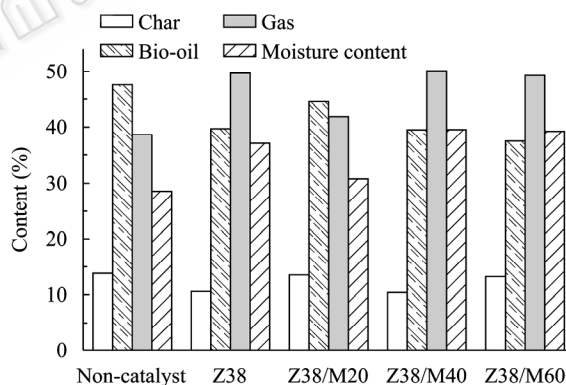


图3 催化剂对热解产物分布的影响

Fig. 3 Effects of catalysts on the distribution of pyrolysis products.

2.3 催化剂对生物油组分的影响

除了对生物油进行水分分析以外, 还利用 GC-MS 对其组成进行了分析。由于反应得到的生物油中含水率较高, 用二氯甲烷萃取, 使原来生物油中大部分水分留在水相, 之后采用 GC-MS 分析油相。

GC-MS 分析结果如表 1~3 所示。生物油组分分布较广, 其中包括醛、酮、醇、芳族化合物等。从表 1 可以看出, 与不添加催化剂相比, 生物油中醇

表 1 不同种类催化剂对纤维素生物油组成的影响
Table 1 Effects of different catalysts on the composition of bio-oil

Type	Non-catalyst (%)	Z38 (%)	Z38/M20 (%)	Z38/M40 (%)	Z38/M60 (%)
Hydrocarbons	3.82	0.00	0.00	0.00	0.00
Alcohols	20.38	40.62	36.79	33.56	36.55
Ketones	8.04	5.93	7.29	7.75	8.51
Aldehydes	12.11	10.51	8.27	10.06	9.94
Esters	18.40	13.75	14.14	16.59	14.85
Ethers	14.11	10.63	10.98	12.02	11.86
Furans	12.26	10.82	9.98	10.27	8.32
Aromatics	5.85	4.10	7.80	6.23	6.65
Acids	5.04	3.66	4.77	3.53	3.32

类化合物均有明显的提高, 分别由 20.38% 增加至 40.62%、36.79%、33.56%、36.55%。此外, 在添加催化剂后, 醛类、酯类、醚类、呋喃等含氧化合物及酸含量均有所降低。这是由于添加催化剂后, 促进了一系列脱水、脱羧基、脱羰基、芳构化反应, 因此部分含氧化合物减少。较 ZSM-5(38), 具有微-介孔复合结构的 ZSM-5(38)/Al-MCM-41(x) 更有利于芳香类化合物的生成, 并且在硅铝比 x 等于 20 时, 芳族化合物的含量最高。这可归因于硅铝比越高, 可用的表面酸性位越低, 催化活性减小, 从而阻碍了其生成。

从表 2 可以看出, 生物油中的主要成分有 2-丁炔、DL-2,3-丁二醇、2-(甲氧基甲基)-呋喃、2-戊炔-1-醛、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、2-甲基-2, 3-戊二醇、2-甲氧基-苯酚等。其中, 添加 Z38/M20 后, 苯酚、愈创木酚 (2-甲氧基-苯酚) 的含量均为最高, 说明这几种催化剂中, Z38/M20 最有利于这两种化合物的生成。此外, 添加这几种催化剂后, 生物油中 DL-2,3-丁二醇有明显提高, 分别增加了 27.14%、20.37%、20.52%、24.15%。

从表 3 可以看出, 与未添加催化剂相比, 添加催化剂后, C_4 化合物所占比例增加, C_5 及以上化合物所占比例减少, 表明微孔催化剂及复合分子筛催化剂均有利于小分子化合物的生成。分子筛作为一

种择形催化剂, 其对于反应物分子的大小、形状都有特定的要求。由于大多数的活性中心都被限制在孔结构之内, 所以只有那些半径与分子筛孔径相当 (较小或略大) 的反应物分子, 才能进入孔内, 并在其中的活性中心进行反应, 而无法进入孔内的反应物, 只有为数很少的在外表面的活性中心上反应。只有那些进入孔后而又能再从孔中扩散出来的分子才可能作为产品出现。在添加分子筛催化剂后, 与所添加分子筛孔径相当的分子进入孔道, 在活性位上发生反应, 并从孔道内逸出, 得到小分子的化合物, 从而产物中小分子化合物增加。较 ZSM-5(38), 添加不同硅铝比的微-介孔复合分子筛后, C_4 、 C_5 化合物所占比例降低, 而 $C_6 \sim C_8$ 化合物所占比例有所升高, 这是由于等量的微孔分子筛与微-介孔复合分子筛相比, 微孔分子筛相对较低, 故有利于热解气体在其孔道内进一步催化裂解为较小分子的化合物, 而相对较大的微-介孔复合分子筛, 介孔的引入有利于生成相对较大的化合物。此外, 由表 3 还可以看出, 对于不同硅铝比的微-介孔复合分子筛催化剂, 随着硅铝比的增加, 碳链数较小的化合物含量增加。

2.4 不同催化剂对生物油得率的显著性影响

实验采用 t 检验法统计分析了不同催化剂对生物油得率的影响。根据 t 检验法, 当 $|t| > t_{\alpha/2}(n-1)$ 时, 两者存在显著差异。根据实验, n 取 3, α 取 0.05, 查 t 分布表, $t_{\alpha/2}(n-1) = 4.3027$ 。分别将添加 Z38、Z38/M20、Z38/M40、Z38/M60 后的生物油得率与未添加催化剂比较, 算得 t 值分别为 12.788、6.630、10.697、15.710, 均大于 4.3027, 说明添加催化剂后, 对生物油的生成影响较明显。

3 结论

实验采用催化热解方法对纤维素进行了裂解研究, 并将其热解产物与未添加催化剂进行比较。添加催化剂后, 生物油产率降低, 最大降幅大约为 10%, 且其含水率有所增加。采用 GC-MS 对生物油进行

表2 纤维素生物油的主要成分及相对含量

Table 2 The components and relative content of the oil derived from pyrolysis of cellulose

Retention time (min)	Component	Non-catalyst (%)	Z38 (%)	Z38/M20 (%)	Z38/M40 (%)	Z38/M60 (%)
3.03	Furan,2,3-dihydro-5-methyl	1.03	—	—	—	—
3.17	2-Butyne	4.39	4.09	1.94	3.70	3.32
3.21	Acetic acid,methoxy-,methyl ester	—	1.42	1.19	1.44	1.85
3.31	DL-2,3-Butanediol	—	27.14	20.37	20.52	24.15
3.36	Cyclobutene,2-propenylidene-	3.82	—	—	—	—
3.43	1,2-Propanediol,2-acetate	3.99	1.29	3.32	3.01	1.12
3.58	Acetic anhydride	2.42	1.09	—	1.69	1.38
3.71	1-Deoxy-2,4-methylene-3,5-anhydro-d-xylitol	2.51	1.42	1.99	2.20	1.26
3.79	Ethane,1,1,2-trimethoxy-	3.04	3.15	2.56	1.76	3.55
4.23	Furan,2-(methoxymethyl)-	6.10	4.57	4.56	3.80	3.32
4.37	Pent-2-ynal	6.10	5.37	5.10	4.83	5.41
4.49	2-Pentanone,4-hydroxy-4-methyl-	4.08	4.19	4.32	4.26	5.23
4.80	2-Methoxirane-2-carboxylic acid,methylester	—	1.68	—	1.49	1.88
4.93	Cyclopropanecarboxylic acid,2-methylene-,methylester	—	1.50	1.20	1.38	1.30
5.19	Furan,tetrahydro-2,5-dimethoxy-	2.90	3.41	2.66	3.68	2.68
5.46	1,1,3-Trimethoxypropane	1.08	1.79	1.46	1.31	1.71
5.56	Furan,tetrahydro-2,5-dimethoxy-	3.26	2.84	2.76	2.79	2.33
5.86	2-Cyclopenten-1-one,2-methyl-	1.99	1.74	1.96	1.84	1.54
5.95	Ethanone,1-(2-furanyl)-	0.94	—	1.00	0.80	0.99
6.14	Benzene, methoxy-	1.41	1.70	1.90	1.30	2.09
6.58	2-Methyl-2,3-pentanediol	5.93	4.14	4.11	4.02	4.02
7.20	2-Furancarboxaldehyde,5-methyl-	1.62	1.05	1.23	1.53	1.21
7.59	Phenol	—	—	1.53	1.32	1.32
8.13	(1-Methoxy-pentyl)-cyclopropane	2.13	1.75	2.18	2.15	1.75
8.86	(S)-3-Ethyl-4-methylpentanol	1.59	1.65	1.81	1.53	1.10
9.54	5,6-Decanedione	1.03	—	—	0.84	0.76
10.64	Phenol,2-methoxy-	2.89	2.40	2.95	2.47	2.30
10.82	trans-3,4-Dimethylcyclopentanone	2.67	2.06	2.36	1.90	1.65
11.25	1-Methoxy-3-methyl-2-butene	1.89	1.35	1.62	1.46	1.08
11.66	3-Methylnon-1-yn-3-ol	2.05	2.19	2.19	1.68	1.93
12.18	Ether,hexylpentyl	1.44	—	1.18	1.31	1.11
12.36	2-Furanmethanol,tetrahydro-5-methyl-,trans-	0.97	—	0.99	0.83	0.75
12.52	2,4-Hexadienedioic acid,dimethyl ester,(Z,Z)-	8.93	5.21	7.13	5.74	5.63
15.65	1,3-Dioxolane,2-(3-methoxypropyl)-2-methyl-	2.04	1.17	—	1.84	1.40
17.54	Phenol,3,4-dimethoxy-	1.56	—	1.42	1.14	0.94
18.55	Methyl-4-deoxy-2-O-methyl.beta.l-threo-hex-4-enolpyranosid uronate	5.04	3.66	4.77	3.53	3.32
18.86	alpha-D-Xylofuranoside,methyl 2,3-di-O-methyl-	2.46	1.83	2.97	1.51	1.53
19.07	2-Methyl-2,3-pentanediol	3.66	1.62	2.00	1.58	1.42
21.19	2,4-Hexadienedioic acid,dimethyl ester,(E,E)-	1.68	1.00	1.30	1.03	1.00
25.97	Methyl(methyl-4-deoxy-2-O-methyl.beta.l-threo-hex-4-enolpyranosid)uronate	1.39	0.57	—	0.81	0.70

表 3 不同种类催化剂对生物油组分碳链数的影响
Table 3 Effects of different catalysts on carbon chain number of bio-oil constructions

Number of carbon chains	Non-catalyst (%)	Z38 (%)	Z38/M20 (%)	Z38/M40 (%)	Z38/M60 (%)
C ₄	3.45	29.65	21.56	23.66	27.38
C ₅	17.52	15.58	12.92	14.79	15.27
C ₆	35.04	28.25	31.77	31.33	29.06
C ₇	8.12	4.10	4.84	3.77	4.39
C ₈	25.97	16.56	21.75	18.20	16.57
C ₉	5.40	3.68	3.80	4.42	3.53
≥C ₁₀	4.52	2.19	3.37	3.83	3.81

分析, 检测出其组分比较复杂。生物油中主要成分有 2-丁炔、D L-2,3-丁二醇、2-(甲氧基甲基)-咪喃、2-戊炔-1-醛、4-羟基-4-甲基-2-戊酮、2-甲基-2,3-戊二醇、2-甲氧基-苯酚等。添加催化剂后, 生物油中 D L-2,3-丁二醇有明显提高。其中, Z38/M20 最有利于苯酚、愈创木酚 (2-甲氧基-苯酚) 的生成。另外, 比较生物油组分碳链数发现, 添加催化剂后, C₄ 化合物所占比例增加, C₅ 及以上化合物所占比例减少, 表明这几种催化剂均有利于小分子化合物的生成。此外, ZSM-5(38) 有利于 C₄~C₅ 化合物的生成, 微孔复合分子筛则有利于 C₆~C₈ 化合物的生成。

REFERENCES

- [1] Lu Q, Li WZ, Zhang D, et al. Analytical pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) of sawdust with Al/SBA-15 catalysts. *J Anal Appl Pyrol*, 2009, 84(2): 131-138.
- [2] Oasmaa A, Czernik S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end users. *Energy Fuels*, 1999, 13(4): 914-921.
- [3] Sharma RK, Bakhshi NN. Upgrading of wood-derived bio-oil over HZSM-5. *Bioresour Technol*, 1991, 35(1): 57-66.
- [4] Williams PT, Horne PA. The influence of catalyst type on the composition of upgraded biomass pyrolysis oils. *J Anal Appl Pyrol*, 1995, 31: 39-61.
- [5] Samolada MC, Baldauf W, Vasalosa IA. Production of a bio-gasoline by upgrading biomass flash pyrolysis liquids via hydrogen processing and catalytic cracking. *Fuel*, 1998, 77(14): 1667-1675.
- [6] Li XF, Shen BJ, Xu CM. Interaction of titanium and iron oxide with ZSM-5 to tune the catalytic cracking of hydrocarbons. *Appl Catal A: Gen*, 2010, 375(2): 222-229.
- [7] Peng J, Chen P, Lou H, et al. Catalytic upgrading of bio-oil by HZSM-5 in sub- and super-critical ethanol. *Bioresour Technol*, 2009, 100(13): 3415-3418.
- [8] Torri C, Lesci IG, Fabbri D. Analytical study on the pyrolytic behaviour of cellulose in the presence of MCM-41 mesoporous materials. *J Anal Appl Pyrol*, 2009, 85(1/2): 192-196.
- [9] Roldán R, Romero FJ, Jiménez C, et al. Transformation of mixtures of benzene and xylenes into toluene by transalkylation on zeolites. *Appl Catal A: Gen*, 2004, 266(2): 203-210.
- [10] Carlson TR, Vispute TP, Huber GW. Green gasoline by catalytic fast pyrolysis of solid biomass derived compounds. *ChemSusChem*, 2008, 1(5): 397-400.
- [11] Huo QS, Margolese DI, Clesla U, et al. Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature*, 1994, 368(6469): 317-321.
- [12] Kloetstra KR, Zandbergen HW, Jansen JC, et al. Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite. *Microporous Mater*, 1996, 6(5/6): 287-293.
- [13] Song CM, Jiang J, Qiao K, et al. Synthesis and characterization of micro/mesoporous composite molecular sieves. *J Mol Catal*, 2006, 20(4): 294-299.
宋春敏, 姜杰, 乔柯, 等. 微孔-介孔复合结构分子筛的合成及表征研究. *分子催化*, 2006, 20(4): 294-299.
- [14] Li YP, Pan RL, Huo Q, et al. A novel approach to prepare β -zeolite/MCM-41 composite molecular sieve with high hydrothermal stability. *Chin J Inorg*, 2005, 21(10): 1455-1459.
李玉平, 潘瑞丽, 霍全, 等. 一种合成高水热稳定性微孔-介孔复合分子筛 β 沸石/MCM-41 的新方法. *无机化学学报*, 2005, 21(10): 1455-1459.
- [15] Huang LM, Guo WP, Deng P, et al. Investigation of synthesizing MCM-41/ZSM-5 composites. *J Phys Chem B*, 2000, 104(13): 2817-2823.