

硅灰基介孔 ZSM-5 分子筛的合成及催化裂解性能

伏洪兵, 高天画, 李兴宾, 葛虎城, 顾恒硕, 顾宇飞, 李志霞*

(广西大学 化学化工学院, 广西 南宁 530004)

摘要: 采用工业废弃物硅灰 (SF) 为原料, 淀粉为模板剂通过水热活化-晶化两步法制备了介孔 ZSM-5 分子筛 [DFZ- y - z , y 代表在第几步晶化过程中添加淀粉; z 代表淀粉的添加量, 是以酸洗硅灰 (SF-A) 中 SiO₂ 质量为基准]。采用 XRD、SEM、氮气吸附-脱附及 NH₃-TPD 对催化剂的晶型、形貌、孔道结构及酸性特征进行了表征, 评价了催化剂对低密度聚乙烯 (LDPE) 和木质素 (AL) 的共裂解性能。结果表明, DFZ-2-10% 的相对结晶度为 73.4%, 总酸量为 1.15 mmol/g, 呈现长轴约为 3 μ m 的柱状晶粒形貌, 孔径分布为 3.5~5.0 nm。当以 DFZ-2-10% 为催化剂 (用量 0.3 g), LDPE 与 AL 质量比为 1 : 1 (固体原料 0.3 g) 时, 苯、甲苯、乙苯和二甲苯 (BTEX) 的选择性达到 91.86%, 高于商业 ZSM-5 (CZ, 86.31%), 也高于单独裂解 LDPE 与 AL 时的 BTEX 选择性。并且, 共裂解时获得的 BTEX 产率 (22.94%) 明显高于理论 BTEX 产率 (18.18%), 说明催化共裂解过程中两种原料之间在促进 BTEX 生产方面具有协同效应。

关键词: 硅灰; 工业废弃物利用; ZSM-5; 催化裂解; 木质素; BTEX; 催化技术

中图分类号: TQ426.94

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2023) 11-2480-07 **开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):**



Synthesis and catalytic cracking performance of silica-ash-based mesoporous ZSM-5 molecular sieve

FU Hongbing, GAO Tianhua, LI Xingbin, GE Hucheng, GU Hengshuo, GU Yufei, LI Zhixia*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, Guangxi, China)

Abstract: Mesoporous ZSM-5 zeolite [DFZ- y - z , y represents the step at which starch is added in the crystallization process; z represents the amount of starch added, based on the mass of SiO₂ in pickling silica fume (SF-A)] was synthesized from industrial waste silica fume (SF) and starch *via* a hydrothermal activation-crystallization two-step process. The crystalline shape, morphology, pore structure and acidic characteristics of the ZSM-5 zeolite obtained were characterized by XRD, SEM, N₂ adsorption and desorption as well as NH₃-TPD, followed by evaluation on its catalytic cracking performance for low density polyethylene (LDPE) and lignin (AL). The results showed that the DFZ-2-10% had relative crystallinity and total acid amount of 73.4% and 1.15 mmol/g, and was columnar particle with long axis of about 3 μ m with pore size distribution between 3.5~5.0 nm. When co-cracking of LDPE and AL with mass ratio of 1 : 1 (dosage of 0.3 g) was carried out, taking DFZ-2-10% as an example (dosage of 0.3 g), the selectivity to benzene, toluene, ethylbenzene and xylene (BTEX) reached 91.86%, higher than that of commercial ZSM-5 (CZ, 86.31%) and that from cracking of LDPE and AL alone. Moreover, the BTEX yield from co-cracking (22.94%) was significantly higher than the theoretical BTEX yield (18.18%), indicating that there was a synergistic effect between two feedstocks in improving BTEX production during catalytic co-cracking process.

Key words: silica fume; industrial waste utilization; ZSM-5; catalytic cracking; lignin; BTEX; catalysis technology

收稿日期: 2023-04-08; 定用日期: 2023-05-16; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230287

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22078076); 广西自然科学基金项目 (2020GXNSFAA159174)

作者简介: 伏洪兵 (1998—), 男, 硕士生, E-mail: 75780346@qq.com. 联系人: 李志霞 (1970—), 女, 教授, E-mail: zhixiali@gxu.edu.cn.

苯、甲苯、乙苯、二甲苯等单环芳烃 (BTEX) 是有机化工重要的基础原料, 广泛应用于化纤、塑料和橡胶的生产^[1]。BTEX 的生产主要依赖于石油资源, 通过石脑油催化重整和裂解汽油加氢获得^[2-3]。伴随着石油资源的日益枯竭及市场对 BTEX 的需求日益增大, 开发由可再生资源生产 BTEX 的新途径迫在眉睫。生物质作为唯一的可再生碳源, 通过生物质催化热解制备 BTEX 受到了研究者的广泛关注^[4]。生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成。在这些组分中, 木质素是最难热解, 但理论 BTEX 产率最高的成分, 开展木质素催化裂解制 BTEX 具有重要的研究意义。

ZSM-5 分子筛是生物质催化裂解常用的催化剂, 但由于其较小的开口孔径和较强的酸性, 热解碎片难以扩散进入催化剂微孔内而在其表面结焦导致失活^[5]。为了减少扩散限制和焦炭的形成, 学者通过在水热合成过程中添加介孔模板剂或采用后处理的方法在 ZSM-5 中引入介孔结构^[6-7]。通常使用纯化学原料制备 ZSM-5, 且以价格昂贵的有机胺为模板剂, 这不仅导致 ZSM-5 分子筛的合成成本高, 而且脱除模板剂会造成环境污染。

本研究在不添加任何有机胺模板剂的条件下, 使用工业废弃物硅灰 (SF) 作为硅源, 淀粉作为介孔模板剂, 通过水热活化-水热晶化两步法合成了介孔 ZSM-5 分子筛, 并将其应用于低密度聚乙烯 (LDPE) 与碱木质素 (AL) 的共裂解研究, 以期提高 BTEX 的生产效率。

表 1 硅灰与 SF-A 的主要组成
Table 1 Main composition of SF and SF-A

样品	w(SiO ₂)/%	w(Al ₂ O ₃)/%	w(Fe ₂ O ₃)/%	w(CaO)/%	w(TiO ₂)/%	w(K ₂ O)/%	w(MgO)/%
SF	96.05	0.162	0.197	0.0162	0.0188	0.0179	0.0744
SF-A	96.84	0.171	0.021	0.0241	0.0222	0.0254	0.0811

参照本课题组近期研究^[9], 采用 1 个修正的两步水热法制备硅铝物质的量比 (简称硅铝比) 为 30 的 ZSM-5。首先, 将 0.10 g NaOH 溶于 10 g 水中, 向其中加入 4.56 g SF-A (含 0.074 mol SiO₂) 和 0.50 g 偏铝酸钠 (含 0.0025 mol Al₂O₃), 室温下搅拌 1 h 后转移到带有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜内, 于 180 °C 晶化 12 h 得到 4.50 g 胶状产物 (此为第 1 步: 水热活化)。其次, 将上一步水热活化的胶状固体用研杵捣碎并研磨成光滑的糊状, 然后加入 0.5 g NaOH 和 20 g 水的混合液, 室温下继续搅拌 1 h 后转移到带有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜内, 在 180 °C 下晶化 48 h, 得到 4.43 g 固体产物 (此为第 2 步: 水热晶化)。将所得固体产物进行抽滤、水洗至中性、于 70 °C 干燥 6 h 后, 在 550 °C 煅烧 6 h 后得

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硅灰, 河南恒源新材料有限公司; 偏铝酸钠 (Al₂O₃ 质量分数为 50%), 广东光华科技有限公司; NaOH (AR)、NH₄Cl (AR)、无水硫酸钠 (AR)、CH₂Cl₂ (AR)、碱木质素, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 盐酸 (质量分数为 36%~38%), 成都科隆化学有限公司; LDPE, 山东神华化工科技有限公司; 淀粉, 国药集团化学试剂有限公司; 商业 ZSM-5 分子筛 (CZ, SiO₂/Al₂O₃ 物质的量比为 27), 南开大学催化剂厂。

Rigaku D/max 2500v 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本 Rigaku Corporation 公司; Sigma 500 型扫描电子显微镜 (SEM), 德国蔡司公司; ARL Perform X4200W 型荧光光谱分析仪 (XRF), 美国赛默飞世尔科技公司; NOVA 2200e 比表面积及孔结构分析仪 (BET), 美国康塔仪器公司; AMI-300lite 型化学吸附仪 (NH₃-TPD)^[8], 美国阿尔塔米拉公司。

1.2 催化剂的制备

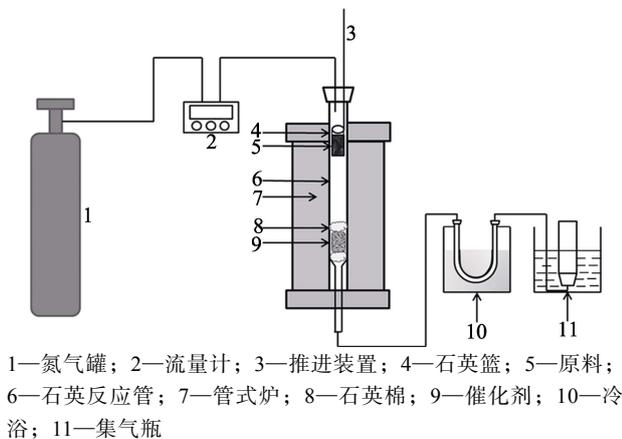
硅灰中含有 Fe、Ca 等杂质, 为减少这些杂质对晶化反应的影响, 将硅灰进行酸洗。具体操作如下: 将 10 g 硅灰与质量分数为 10% 的盐酸按质量比 1:4 混合, 升温到 90 °C 搅拌 6 h, 得到的固体经抽滤, 水洗至中性, 于 70 °C 干燥 6 h 后在 550 °C 煅烧 6 h, 所得样品标记为 SF-A。通过 XRF 测定硅灰和 SF-A 的成分, 结果如表 1 所示。

到分子筛。在此过程中考察添加淀粉对分子筛结构和性能的影响, 所得样品命名为 DFZ-y-z, y 表示在第几步添加淀粉; z 表示淀粉的添加量 (以 SF-A 中 SiO₂ 质量为基准, 如 1% 表示添加 0.0442 g 淀粉)。第 1 步添加淀粉是将淀粉与原料共同搅拌后进行水热活化; 第 2 步添加淀粉是在第 1 步晶化结束后, 补充 NaOH 和水时添加淀粉。

将最优条件下制备的分子筛用浓度为 1 mol/L 的 NH₄Cl 溶液 (固液质量比为 1:15) 进行两次离子交换 (90 °C、3 h), 再经过抽滤、去离子水洗至中性, 于 70 °C 干燥 6 h 后在 550 °C 煅烧 6 h, 得到 H 型 ZSM-5。将所得样品用压片机进行压片, 在筛网上用研杵进行破碎并过筛, 得到 20~40 目的颗粒, 用于后续的催化裂解实验。

1.3 催化裂解实验

采用内径为 10 mm、长度为 400 mm 的石英管固定床裂解反应器进行催化裂解实验 (如图 1 所示)。具体步骤如下: 将 0.3 g 催化剂用石英棉固定在石英管中, 然后将石英管放入至管式炉中, 通入氮气 (流速为 30 mL/min) 进行吹扫以排出催化剂吸附的水和石英管内的空气; 然后, 将 0.3 g 固体原料 (LDPE 和 AL, 两者质量比分别为 1:0、1:1 和 0:1) 装入石英篮中悬挂在反应器顶部, 当反应器温度 (550 °C) 稳定后, 将石英篮匀速推入反应器恒温段, 反应时长为 8 min。反应产物经 -10 °C 冷浴冷却, 气体产物通过排水法收集后进行 GC 分析, 液体产物收集后先称重, 随后用 CH₂Cl₂ 稀释进行 GC 分析。



1—氮气罐; 2—流量计; 3—推进装置; 4—石英篮; 5—原料; 6—石英反应管; 7—管式炉; 8—石英棉; 9—催化剂; 10—冷浴; 11—集气瓶

图 1 催化裂解实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of catalytic cracking experimental setup

气体产物通过 9720 型气相色谱仪 (浙江福立分析仪器股份有限公司) 进行分析, 配备 FID 检测器和 HP-PLOT/Q (30 m × 0.53 mm × 40 μm) 色谱柱。测试条件为: 以高纯氮气为载气; 进样口和检测器的温度为 250 °C; 柱箱的程序升温条件为 60 °C 保持 4 min, 以 15 °C/min 升到 240 °C。液体产物使用 GC-17A 型气相色谱仪 (日本岛津公司) 进行分析, 配备 FID 检测器和 HP-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.33 μm) 色谱柱。测试条件为: 以高纯氮气为载气; 进样口和检测器的温度为 280 °C; 柱箱的程序升温条件为 60 °C 保持 5 min, 以 10 °C/min 升至 280 °C, 并在该温度下保持 30 min。由于裂解产物中含有微量水分, 因此, 在液体产物中加入无水硫酸钠干燥后再进行分析。气体产物质量采用标准气体制作的标准曲线来定量, 而液体产物质量通过 GC 谱图采用峰面积归一法进行定量。

液体产率 (Y_L)、固体残渣率 (Y_{ash})、积炭率 (Y_{coke})、气体产率 (Y_G) 分别通过下式计算。

$$Y_L / \% = \frac{M_L}{M_0} \times 100 \quad (1)$$

$$Y_{ash} / \% = \frac{M_{ash}}{M_0} \times 100 \quad (2)$$

$$Y_{coke} / \% = \frac{M_{c1} - M_{c0}}{M_0} \times 100 \quad (3)$$

$$Y_G / \% = (1 - Y_L - Y_{ash} - Y_{coke}) \times 100 \quad (4)$$

$$Y_{BTEX} = Y_L \times S_{BTEX} \quad (5)$$

式中: M_L 为液体产物质量, g; M_0 为原料 (单独裂解时 LDPE 或 AL 的质量以及共裂解时 LDPE 和 AL 的质量) 质量, g; M_{ash} 为反应后石英篮中固体残渣质量, g; M_{c1} 和 M_{c0} 分别为使用后催化剂在 550 °C 煅烧 6 h 前后的质量; S_{BTEX} 为液体产物中 BTEX 的选择性, %; 通过峰面积归一法确定。

为了评价共裂解反应中原料之间的协同效应, 通过公式 (6) 对理论 BTEX 产率 (Y_{T-BTEX}) 进行计算^[10]:

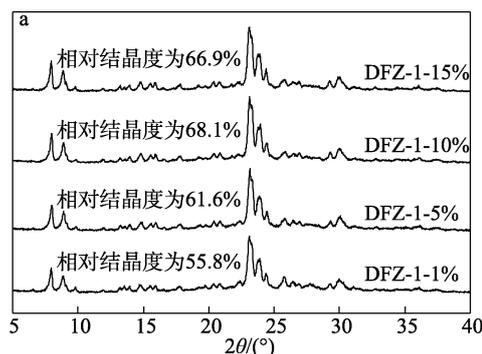
$$Y_{T-BTEX} = 0.5 \times (Y_{L-LDPE} \times S_{LDPE} + Y_{L-AL} \times S_{AL}) \quad (6)$$

式中: Y_{L-LDPE} 和 S_{LDPE} 为 LDPE 单独裂解时的液体产率和 BTEX 选择性; Y_{L-AL} 和 S_{AL} 分别为 AL 单独裂解时的液体产率和 BTEX 选择性。

2 结果与讨论

2.1 介孔 ZSM-5 分子筛的合成

图 2a 和 b 分别为在第 1 步水热活化和第 2 步水热晶化过程中添加淀粉制备的分子筛的 XRD 谱图。以商业分子筛在 $2\theta=7.8^\circ$ 、 8.8° 、 23.1° 、 23.7° 和 24.2° 处的峰面积之和作为参考, 估算其他样品的相对结晶度。从图中可以看出, 不论在第 1 步还是第 2 步添加淀粉, 合成分子筛的衍射峰强度均随着淀粉添加量的增加而增强; 当淀粉添加量为 10% 时, DFZ-1-10% 和 DFZ-2-10% 样品的衍射峰强度达到最大, 相对结晶度分别为 68.1% 和 73.4%; 继续增加淀粉添加量, 样品的结晶度有所下降。这可能是因为, 淀粉在合成过程中起到模板剂作用 (淀粉结构中大量羟基可通过氢键作用影响硅源和铝源的吸附), 而当淀粉添加量过多时, 煅烧后会产生较多的大孔, 大孔易塌陷, 从而降低结晶度^[11]。相比较而言, 在第 2 步水热晶化阶段加入淀粉更有利于分子筛的结晶反应。



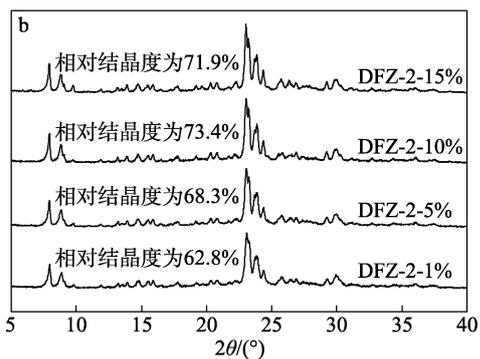


图 2 第 1 步 (a) 和第 2 步 (b) 添加不同量淀粉合成分子筛的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of molecular sieves synthesized by adding different amounts of starch in the first (a) and second step (b)

在第 1 步水热活化阶段主要是形成晶核的前驱体, 此时添加淀粉, 淀粉水解生成葡萄糖, 葡萄糖进一步发生异构化反应生成乳酸和丙烯酸等酸性物质^[12], 致使溶液碱度降低, 因而形成的 ZSM-5 晶核的前驱体减少, 最终导致合成的 ZSM-5 结晶度较低。

图 3 为不同淀粉添加量合成 ZSM-5 分子筛的 NH₃-TPD 曲线。可以看出, 氨气的脱附峰主要出现在 150~300 °C, 说明制备的分子筛主要含有弱酸酸性位点。

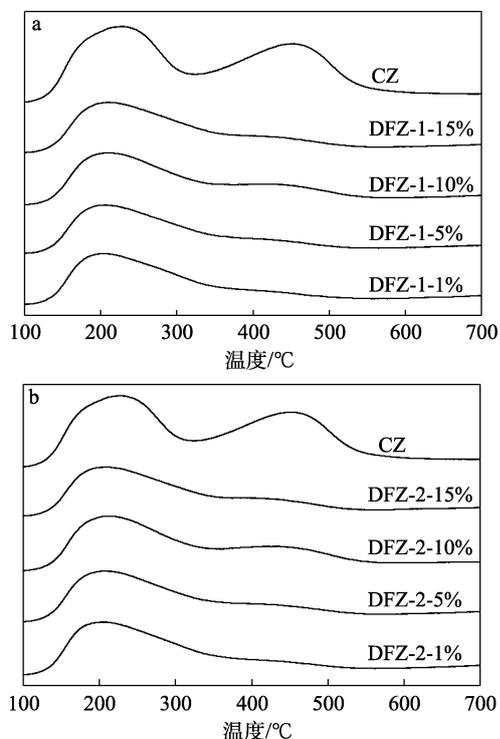


图 3 第 1 步 (a) 和第 2 步 (b) 添加不同量淀粉合成分子筛的 NH₃-TPD 曲线

Fig. 3 NH₃-TPD curves of molecular sieves synthesized by adding different amounts of starch in the first (a) and second step (b)

不同水热阶段添加淀粉合成分子筛的酸强度分布列于表 2。由表 2 可知, CZ 总酸量为 1.62 mmol/g, 而自制分子筛中 DFZ-1-10% 和 DFZ-2-10% 总酸量最大, 分别为 1.00 和 1.15 mmol/g。分子筛酸量的变化趋势与相对结晶度变化趋势一致。这表明结晶度的提高有利于增加催化剂的酸性活性位点^[13]。

表 2 不同水热阶段添加淀粉合成分子筛的酸强度分布
Table 2 Acid intensity distribution of molecular sieves prepared by adding different amounts of starch in different hydrothermal steps

样品	酸量/(mmol/g)		
	总酸量	强酸量	弱酸量
CZ	1.62	0.66	0.96
DFZ-1-1%	0.88	0.20	0.68
DFZ-1-5%	0.87	0.22	0.65
DFZ-1-10%	1.00	0.31	0.69
DFZ-1-15%	0.93	0.25	0.68
DFZ-2-1%	1.02	0.25	0.77
DFZ-2-5%	1.00	0.28	0.72
DFZ-2-10%	1.15	0.39	0.76
DFZ-2-15%	0.98	0.28	0.70

图 4 为 DFZ-1-10% 和 DFZ-2-10% 的 SEM 图。可以看出, 两种分子筛均为长轴约 3 μm 的柱状晶粒, 这些晶粒均由一颗颗片状小晶粒堆积而成。而在这些晶体周围还存在一些小圆球, 可能是未完全溶解的硅灰。

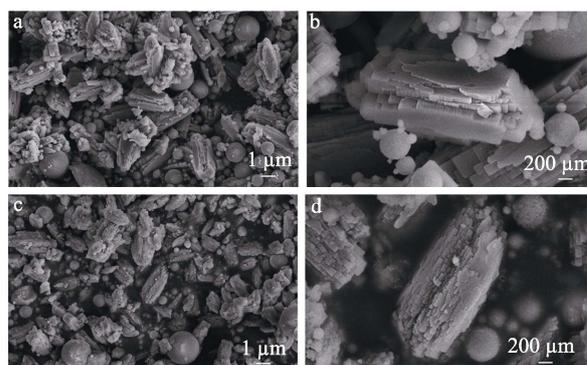


图 4 DFZ-1-10% (a, b) 和 DFZ-2-10% (c, d) 的 SEM 图
Fig. 4 SEM images of DFZ-1-10% (a, b) and DFZ-2-10% (c, d)

DFZ-1-10% 和 DFZ-2-10% 的氮气吸/脱附测试结果如图 5 所示。可以看出, 两者均为 IV 型等温线, 并且在 $p/p_0=0.45$ 处出现 H4 型回滞环, 表明合成出的分子筛具有介孔结构。这可能是因为, 淀粉在高温下炭化形成较大的碳纳米粒子占据空间, 最后经过煅烧得到了一定量的介孔。DFZ-1-10% 孔径主要集中在 4.3 nm 左右, 而 DFZ-2-10% 孔径主要分布在 3.5~5.0 nm。

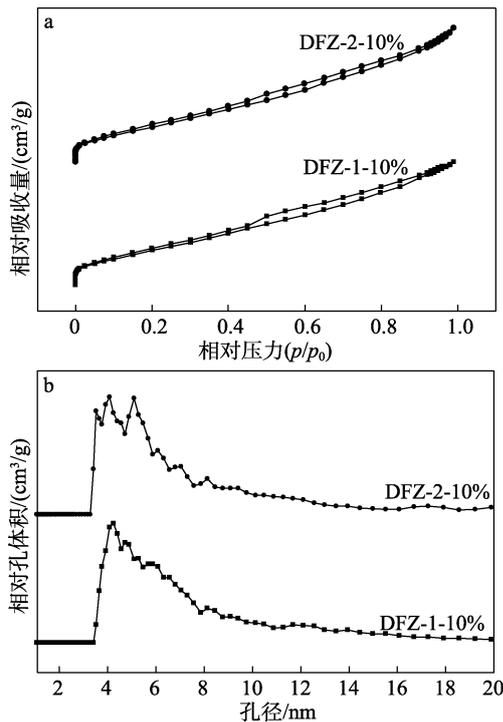


图 5 DFZ-1-10%和 DFZ-2-10%的 N₂ 吸附-脱附等温线 (a) 和孔径分布 (b)

Fig. 5 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution (b) of DFZ-1-10% and DFZ-2-10%

研究表明,具有介孔结构的 ZSM-5 分子筛扩散阻力更小,抗积炭能力更强,使用寿命更长,有利于催化剂的重复使用^[12,14]。

2.2 催化裂解性能研究

首先以 CZ 和 DFZ-2-10%为催化剂进行 LDPE 和 AL 的单独催化裂解实验,所得产物的产率和选择性如图 6 所示。

由图 6 可以看出,CZ 和 DFZ-2-10%单独裂解 LDPE 得到的液体产率相近,分别为 20.00%和 19.35%,而 DFZ-2-10%的 BTEX 选择性(90.70%)显著高于 CZ(84.17%);DFZ-2-10%所得液体产物中,BTEX 选择性分别为间对二甲苯 49.20%、甲苯 29.90%、苯 4.80%、邻二甲苯 3.50%和乙苯 3.30%,而 CZ 的液体产物中以甲苯(41.30%)为主。两种催化剂单独裂解 LDPE 得到的气体产物分布相差不多,气体产率均约为 77%,但 DFZ-2-10%的低碳烯烃(C₂⁻~C₄⁻)选择性略高于 CZ,这些低碳烯烃可通过 Diels-Alder 反应形成更多的芳香烃^[15]。

如图 6 所示,CZ 和 DFZ-2-10%单独裂解 AL 得到的液体产率分别为 21.30%和 20.20%,液体产物主要为萘、间对二甲苯、甲苯、茚、邻二甲苯和 2-甲基苯呋喃;两种催化剂相比,DFZ-2-10%的液体产物中苯、甲苯和二甲苯的选择性(53.78%)比 CZ(31.86%)提高 21.92%,而茚、2-甲基苯呋喃和萘类选择性大幅降低。

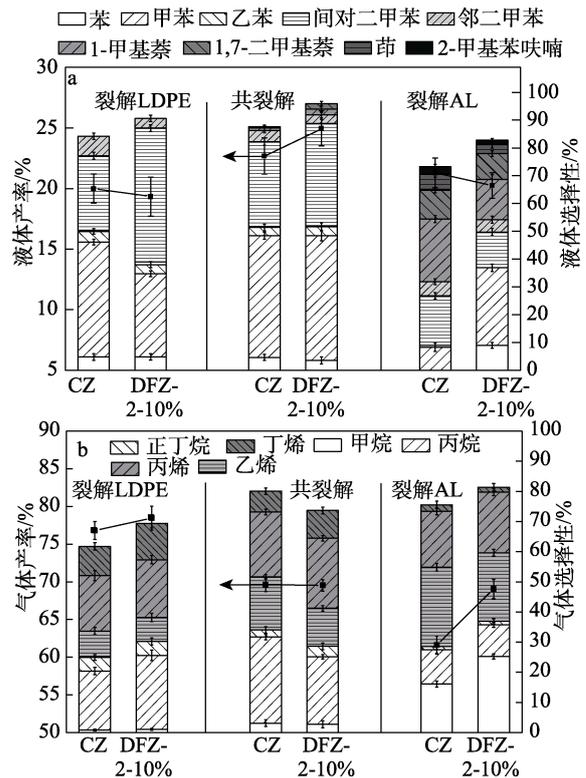


图 6 CZ 和 DFZ-2-10%单独裂解和共裂解原料的液体产物 (a) 和气体产物 (b) 分布

Fig. 6 Liquid product (a) and gas product (b) distribution from cracking alone and co-cracking of feedstocks by CZ and DFZ-2-10%

一方面是由于 DFZ-2-10%的介孔结构可减少焦炭的生成率,提高反应物的转化率,而在 CZ 中外表面发生反应生成的焦炭会覆盖催化剂的空隙,从而降低反应物转化率;二是由于介孔结构能够为 AL 初步裂解的大分子物质(如酚类)提供运输通道,提高催化剂内部酸性位点的可及性,增强了脱支链和开环反应,从而产生更多碳氢化合物中间体,进而提高 BTEX 选择性,而 CZ 的孔径较小阻止了大分子物质进入酸性位点,因此,BTEX 选择性低于 DFZ-2-10%^[16]。

由图 6 也可看出,DFZ-2-10%单独裂解 AL 的气体产率为 68.60%,也远高于 CZ(61.40%),这意味着 DFZ-2-10%能更好地促进 AL 裂解气化,为生产 BTEX 创造有利条件。NISHU 等^[17]使用碱处理的 ZSM-5 在 550 °C 对稻草中分离的木质素进行催化裂解,获得的 BTEX 选择性仅为 25%,远低于本研究的 53.78%。结果表明,本研究制备的介孔 ZSM-5 在催化裂解木质素生产 BTEX 方面具有较高的催化活性。此外,DFZ-2-10%的积炭率为 8.60%,远低于 CZ 的积炭率(13.20%),表明 DFZ-2-10%具有较强的抗积炭能力,这与其较大的孔径和较弱的酸性有关。这种优异的抗积炭能力对于易结焦的木质素的催化裂解来说极其重要。

为了进一步提高对木质素的利用效率,将 LDPE 和 AL 按质量比 1 : 1 混合 (总质量 0.3 g) 在 550 °C 下进行共催化裂解, 产物分布如图 6 所示。可以看出, CZ 和 DFZ-2-10% 的液体产率分别为 22.68% 和 24.97%, DFZ-2-10% 对 BTEX 的选择性达 91.86%, 比单独裂解 AL (53.78%) 和 LDPE (90.70%) 高 38.08% 和 1.16%, 而 CZ (86.31%) 则比单独裂解 AL (31.86%) 和 LDPE (84.17%) 分别高 54.45% 和 2.14%, 而对萘的选择性则明显下降。表 3 为 DFZ-2-10% 和 CZ 共裂解的理论 BTEX 产率。可以看出, CZ 和 DFZ-2-10% 的理论 BTEX 产率分别为 17.82% 和 18.18% 都低于实际 BTEX 产率 (CZ 为

19.58%, DFZ-2-10% 为 22.94%), 这表明 LDPE 与 AL 催化共裂解可以抑制多环芳烃的形成, 而提高 BTEX 的产量。DFZ-2-10% 的液体产物中间对二甲苯的选择性达 37.09%, 比 CZ (30.91%) 高 6.18%, 这表明催化剂的介孔结构对生产具有较高价值的二甲苯有利。气体产物中, CZ 和 DFZ-2-10% 的产率都在 70% 左右, CZ 对低碳烷烃和低碳烯烃的选择性分别为 34.08% 和 46.01%, DFZ-2-10% 分别为 28.58% 和 45.12%。从表 4 可知, 具有介孔结构的 DFZ-2-10% 分子筛裂解完 LDPE 与 AL 过后, 其积炭率为 2.70%, 固体残渣率为 2.73%, 低于商业 ZSM-5 分子筛, 这表明 DFZ-2-10% 的抗积炭能力更强, 使用寿命更长。

表 3 CZ 和 DFZ-2-10% 催化共裂解 LDPE 和 AL 的实际和理论 BTEX 产率

Table 3 Actual and theoretical BTEX yields from CZ and DFZ-2-10% catalytic co-cracking of LDPE and AL

$m(\text{LDPE}) : m(\text{AL})$	催化剂	$Y_L/\%$	$S_{\text{BTEX}}/\%$	理论 $Y_L/\%$	$Y_{\text{BTEX}}/\%$	$Y_{\text{T-BTEX}}/\%$
1 : 0	CZ	20.00	84.17		16.83	
	DFZ-2-10%	19.35	90.70		17.55	
1 : 1	CZ	22.68	86.31	20.65	19.58	17.82
	DFZ-2-10%	24.97	91.86	19.79	22.94	18.18
0 : 1	CZ	21.30	31.86		6.79	
	DFZ-2-10%	20.20	53.78		10.86	

表 4 CZ 和 DFZ-2-10% 催化共裂解 LDPE 和 AL 的液体、焦炭、残渣和气体产率

Table 4 Yield of liquid, coke, residue and gas from catalytic co-cracking of LDPE and AL by CZ and DFZ-2-10%

催化剂	$Y_L/\%$	$Y_{\text{coke}}/\%$	$Y_{\text{ash}}/\%$	$Y_G/\%$
CZ	22.68	3.71	3.94	69.66
DFZ-2-10%	24.97	2.70	2.73	69.60

结合本课题组前期研究和已有文献, 推测 AL 和 LDPE 的共裂解机制如图 7 所示。在高温下, AL 中醚键断裂, 形成大量的苯氧基和苯自由基, 同时

释放出甲基和甲氧基自由基, 这些不稳定的自由基相互结合, 产生甲苯和二甲苯以及萘。裂解 LDPE 产生大量的长链和短链烷烃和烯烃, C6 以上的长链烷烃和烯烃在通过催化剂床时可直接环化和脱氢产生芳烃, 短烯烃形成“烃池”, 经过低聚反应和 Diels-Alder 反应, 使链增长, 然后进行环化和脱氢产生芳烃^[18]。大量的烷基自由基 (来自 LDPE 的裂解) 可以与苯基自由基 (来自 AL 的裂解) 结合, 产生更多的甲苯和二甲苯, 从而防止苯基自由基之间发生耦合反应形成萘和焦炭。

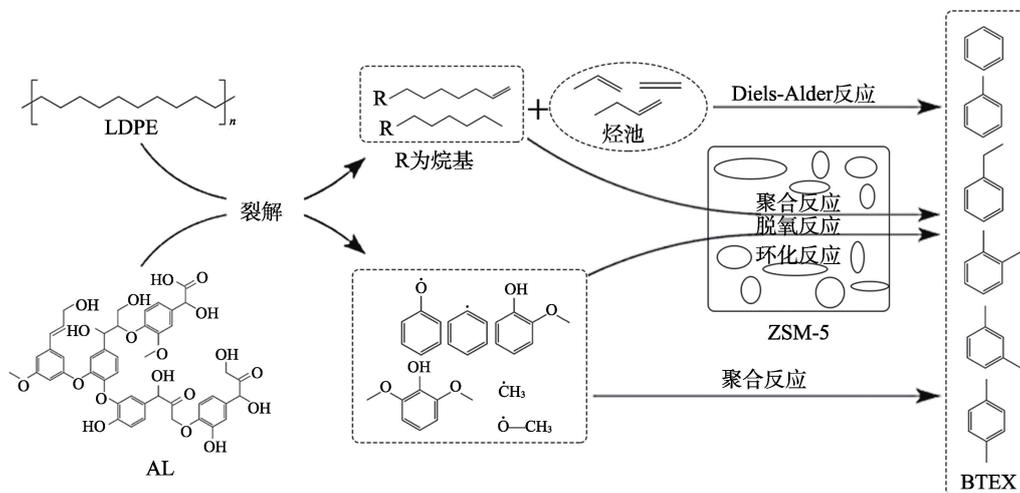


图 7 催化共裂解 LDPE 和 AL 可能的反应路径

Fig. 7 Possible reaction pathways of catalytic co-cracking of LDPE and AL

分别用 CZ 和 DFZ-2-10% 进行共催化裂解实验, 连续投料 10 次考察催化剂的稳定性 (反应温度为 550 °C, 催化剂不变, 连续投料 10 次, 反应结束后积炭测试与上文相同), 结果如图 8 所示。可以看出, DFZ-2-10% 的 BTEX 产率总是高于 CZ, 10 次进料后, CZ 的 BTEX 产率为 11.00%, 相比于第 1 次的 19.58% 下降 8.58%, DFZ-2-10% 的 BTEX 产率为 15.45%, 相比于第 1 次的 22.94% 下降 7.49%, 这表明 DFZ-2-10% 的催化性能优于 CZ。DFZ-2-10% 的积炭率为 8.80%, CZ 的积炭率为 10.90%, 这说明 DFZ-2-10% 的抗积炭能力更强。总体来说, DFZ-2-10% 的催化稳定性高于 CZ, 抗积炭能力更强, 展现出良好的应用前景。

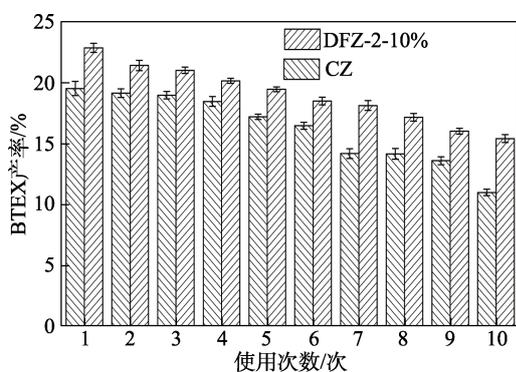


图 8 催化剂循环使用实验
Fig. 8 Catalyst cycling experiment

3 结论

(1) 以工业废弃物硅灰为原料, 淀粉为模板剂通过两步法 (在第 2 步中添加 10% 的淀粉) 成功合成出晶粒约为 3 μm 、酸量为 1.15 mmol/g、孔径在 3.5~5.0 nm 之间的介孔 ZSM-5 分子筛。

(2) 单独催化裂解 LDPE 时, DFZ-2-10% 对 BTEX 的选择性为 90.70% 高于 CZ (84.17%); 单独催化裂解 AL 时, DFZ-2-10% 对 BTEX 的选择性为 53.78%, 比 CZ 高 21.92%, 同时积炭率和固体残渣率均低于 CZ。

(3) 催化共裂解 LDPE 与 AL 时 (质量比为 1 : 1), DFZ-2-10% 对 BTEX 的选择性为 91.86%, 比单独裂解 LDPE (90.70%) 和 AL (53.78%) 分别高 1.16% 和 38.08%, BTEX 产率为 22.94%, 比理论 BTEX 产率 (18.18%) 高 4.76%, 这说明将两种原料共催化裂解能提高 BTEX 的产量, DFZ-2-10% 积炭率为 2.70%, 固体残渣率为 2.73%, 比 CZ 更低, 这表明 DFZ-2-10% 具有良好的抗积炭能力, 展示出良好的应用前景。

参考文献:

[1] NIZIOLEK A M, ONEL O, GUZMAN Y A, *et al.* Biomass-based

- production of benzene, toluene, and xylenes *via* methanol: Process synthesis and deterministic global optimization[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(6): 4970-4998.
- [2] JIANG J, FENG X, YANG M, *et al.* Comparative technoeconomic analysis and life cycle assessment of aromatics production from methanol and naphtha[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 277: 123525.
- [3] LI T, SHOINKHOROVA T, GASCON J, *et al.* Aromatics production *via* methanol-mediated transformation routes[J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(13): 7780-7819.
- [4] ZHANG L, ZHANG S, HU X, *et al.* Progress in application of the pyrolytic lignin from pyrolysis of biomass[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 419: 129560.
- [5] XU G H (徐国皓), XU H S (徐华胜), YU J P (余金鹏), *et al.* Preparation of hierarchical HZSM-5 zeolites and their catalytic performance in propane dehydrogenation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(5): 892-897, 912.
- [6] MENG L, MEZARI B, GOESTEN M G, *et al.* One-step synthesis of hierarchical ZSM-5 using cetyltrimethylammonium as mesopore and structure-directing agent[J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(9): 4091-4096.
- [7] KHOSHBIN R, KARIMZADEH R. Synthesis of mesoporous ZSM-5 from rice husk ash with ultrasound assisted alkali-treatment method used in catalytic cracking of light naphtha[J]. *Advanced Powder Technology*, 2017, 28(8): 1888-1897.
- [8] WANG X F (王晓峰), FU H B (伏洪兵), GU H S (顾恒硕), *et al.* Synthesis of red mud-based ZSM-5 zeolite and its catalytic cracking performance[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2022, 51(11): 3178-3184.
- [9] LI F, WANG X, GU H, *et al.* Catalytic co-cracking of biomass and waste plastics with sawdust mediated ZSM-5 synthesized *via* activating gel process[J]. *Fuel*, 2023, 332: 126141.
- [10] WANG Z, BURRA K G, LEI T, *et al.* Co-pyrolysis of waste plastic and solid biomass for synergistic production of biofuels and chemicals-A review[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2021, 84: 100899.
- [11] ZHANG M, LIU X, YAN Z. Soluble starch as *in-situ* template to synthesize ZSM-5 zeolite with intracrystal mesopores[J]. *Materials Letters*, 2016, 164: 543-546.
- [12] ZENG W (曾炜). Solid acid and base catalysts for conversion of glucose to platform chemicals in hot compressed water[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2010.
- [13] LYU J J (吕江江), HUANG X L (黄星亮), ZHAO L L (赵蕾蕾), *et al.* Effects of acid-alkali treatment on properties and reactivity of ZSM-5 catalyst[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2016, 44(6): 732-737.
- [14] GOU J, WANG Z, LI C, *et al.* The effects of ZSM-5 mesoporosity and morphology on the catalytic fast pyrolysis of furan[J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(15): 3549-3557.
- [15] CHEN W, LU J, ZHANG C, *et al.* Aromatic hydrocarbons production and synergistic effect of plastics and biomass *via* one-pot catalytic co-hydrolysis on HZSM-5[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2020, 147: 104800.
- [16] CHE Q, YI W, LIU Y, *et al.* Effect of mesopores in ZSM-5 on the catalytic conversion of acetic acid, furfural, and guaiacol[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(7): 6022-6029.
- [17] NISHU, LI Y, LIU R. Catalytic pyrolysis of lignin over ZSM-5, alkali, and metal modified ZSM-5 at different temperatures to produce hydrocarbons[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2022, 101: 111-121.
- [18] ROCNIK T, LIKOZAR B, JASIUKAITYTE G E, *et al.* Catalytic lignin valorisation by depolymerisation, hydrogenation, demethylation and hydrodeoxygenation: mechanism, chemical reaction kinetics and transport phenomena[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 448: 137309.