

# 生物质催化裂解选择性制备化学品的研究进展

黄鹏, 张文超, 姚靖靖, 赵梦婷, 霍超\*  
(浙江工业大学工业催化研究所, 浙江 杭州 310014)

**摘要:**综述了近年来选择性催化裂解生物质的研究进展。系统地介绍了生物质的热裂解技术,分析了不同阶段的生物质裂解的反应机理,归纳了几种常见的生物质预处理方法,概括了不同催化剂在生物质催化裂解制备左旋葡萄糖酮(LGO)、糠醛、芳香烃类化合物中的应用,最后指出了生物质催化裂解研究中存在的问题,并对以后的研究工作进行了展望。

**关键词:**生物质;选择性催化裂解;反应机理;预处理技术;催化剂

**中图分类号:**TQ352.6;TK6

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2017)06-0053-05

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.06.012

## Research progress on selective preparation of chemicals by catalytic pyrolysis of biomass

HUANG Peng, ZHANG Wen-chao, YAO Jing-jing, ZHAO Meng-ting, HUO Chao\*  
(Institute of Industrial Catalysis, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** The research progress on selective catalytic pyrolysis of biomass in recent years is reviewed. In addition, the pyrolysis technologies of biomass are introduced systematically, the reaction mechanisms in different pyrolysis stages of biomass are analyzed, several common biomass pretreatment methods are resumed. The applications of various catalysts in the preparation of levoglucosenone (LGO), furfural and aromatic hydrocarbons by biomass catalytic pyrolysis are summarized. Finally, the existing problems in the research of biomass catalytic pyrolysis are pointed out, and prospects about the future research work are also put forward.

**Key words:** biomass; selective catalytic pyrolysis; reaction mechanisms; pretreatment; catalysts

面对石油、煤炭等传统能源的不断枯竭和世界环境的日益恶化等一系列问题,寻求新型的、可再生的清洁能源已经成为未来发展的趋势。生物质能已经成为了继石油、煤炭、天然气之外的世界第四大能源资源,其在全球范围内的消费量在逐年增加,已经成为人类发展不可或缺的能源之一<sup>[1]</sup>。目前利用的生物质大多是农业废弃物,不仅因其储量大、来源广泛、易获取,而且与煤炭等传统能源相比,生物质中硫、氮的含量较低,灰分较少,生物质裂解过程中基本可达到CO<sub>2</sub>零排放<sup>[2]</sup>。因此,作为一种重要的可再生的清洁能源,生物质能势必会在未来的能源发展中发挥出重要作用。

目前,生物质资源化的途径主要有2种:一种途径是通过生物质热解制备生物油,从而实现生物质资源向燃料资源的转化<sup>[3]</sup>;第二种途径是利用生物质催化裂解选择性制备高附加值化学品,从而实现生物质资源向化学产品方向的转化<sup>[4]</sup>。但是,通过热裂解得到的生物油成分复杂,无法直接进行利用,商业价值有限。因此,利用热裂解技术实现生物质向一种或几种高附加值化学品转化逐渐成生物质资

源转化研究的主流方向。

本文中综合了近年来国内外相关文献,从生物质热裂解技术、生物质快速裂解机理以及预处理技术、催化剂在生物质催化裂解选择性制备化学品中的应用等方面进行详细分析。

## 1 生物质热裂解技术

热裂解液化技术是在惰性气氛下,利用热能使生物质大分子键断裂,不断转变为小分子的过程。根据热裂解条件的不同,生物质热裂解可分为干馏、慢速裂解、快速裂解和闪速裂解,如表1<sup>[5]</sup>所示。由于干馏和慢速裂解产物主要以焦炭为主,液相产物很少;闪速裂解虽然能够显著提高裂解产物中液相产物的产率,但其反应条件苛刻难以推广。相对而言,快速裂解技术拥有操作容易,过程简单,且能够高效地实现生物质能转化等优势。因此,快速裂解技术在生物质领域得到了很好的发展,并被广为应用。生物质快速热裂解是在无氧环境、快速加热、短停留时间条件下,生物质中的有机大分子迅速裂解为短链小分子,使得裂解产物中碳和气相产率降到

了最低,最大限度地获得裂解油。

表 1 生物质热裂解技术

热裂解技术	裂解温度/℃	升温速率	裂解时间	裂解产物
干馏	400	非常低	若干天	焦炭
慢速裂解	400~600	比较低	若干小时	焦炭、焦油、混合气
快速裂解	400~650	较高	0.1~2.0 s	焦炭、焦油、混合气
		(10~200℃/s)		
闪速裂解	<650	非常高	<1 s	焦油、混合气
		(>1000℃/s)		

## 2 生物质快速热裂解机理

生物质主要由纤维素(38%~50%)、半纤维素(23%~32%)和木质素(15%~30%)组成。因此,生物质的快速热裂解模型可以归结于纤维素、半纤维素和木质素的热裂解模型。

### 2.1 纤维素热裂解机理

1975 年 Broido 等<sup>[6]</sup>首次提出了纤维素热裂解机理,并建立了纤维素热裂解反应动力学模型,如图 1 所示。

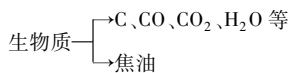


图 1 Broido 动力学模型

1979 年 Bradbury 等<sup>[7]</sup>在实验过程中发现,在热裂解初期,纤维素在热作用下聚合度降低转变成活性纤维素。当裂解温度低于 300℃ 时,活性纤维素经脱水作用形成脱水纤维素,然后进一步生成焦炭和轻质气体(包括 CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O 等);当裂解温度高于 300℃ 时,活性纤维素经过快速裂解生成大量的焦油(以左旋葡萄糖为主)。但是随着升温速率、催化剂用量和裂解温度的增加,左旋葡萄糖会继续分解成呋喃类物质。根据实验探究,Shafizadeh 在 Broido 反应模型的基础上进一步提出了 Broido-Shafizadeh 模型,并被广泛接受。Broido-Shafizadeh 模型如图 2 所示。

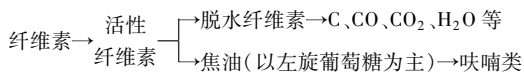


图 2 Broido-Shafizadeh 反应模型

### 2.2 半纤维素裂解机理

半纤维素是植物纤维原料中结构最为复杂的聚糖且很难从植物中直接提取,此外,生物质种类不同,其半纤维素组成也存在很大的差异。所以针对半纤维素的研究就相对较少。一般认为半纤维素的

热解机理与纤维素相似,唯一不同之处在于半纤维素裂解得到的焦油中主要成分为呋喃类物质。半纤维素裂解机理模型如图 3 所示。

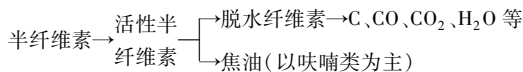


图 3 半纤维素裂解模型

### 2.3 木质素裂解机理

木质素是一种主要由芳香族单体聚合而成的无定型的支聚物,比较容易降解。并且木质素中碳含量很高,是生物质重要的储能单位,也是裂解后焦炭的主要来源。Antal 等<sup>[8]</sup>在实验中发现,木质素裂解过程中存在着至少 2 种以上的竞争反应。木质素裂解模型如图 4 所示。

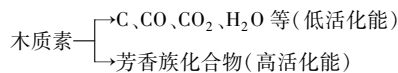


图 4 木质素裂解模型

## 3 预处理技术在生物质催化裂解选择性制备化学品中的应用

生物质组成复杂,不同生物质种类中的纤维素、半纤维素和木质素含量也是千差万别,直接导致了生物质催化裂解过程适用催化剂种类变少,生物质裂解油品质降低。因此有必要在生物质裂解前进行预处理,改变生物质的结构和组成,降低外在复杂因素对反应的影响,提高裂解过程中某些特定化合物的选择性<sup>[9]</sup>。

常用的预处理技术主要有物理法(包括机械粉碎处理、微波处理、烘焙处理等)和化学法(包括酸处理、碱处理等)。物理法操作简单,但是效率低、成本高;化学法条件苛刻,处理过程中易产生较多的废液,但能明显提高裂解油中化学品的选择性。酸预处理能够降解生物质中的木质素,相对提高纤维素和半纤维素的含量,从而提高裂解油中脱水糖和呋喃类物质的选择性<sup>[10]</sup>;碱预处理能够有效地降解生物质中的纤维素,相对提高了木质素的含量,从而提高裂解油中芳香烃类物质的产率<sup>[11]</sup>。

郑燕等<sup>[12]</sup>使用不同浓度盐酸溶液预处理稻壳,并利用 GC-MS 对预处理过的稻壳裂解产物进行分析。实验结果表明,酸化处理能够有效提高液相产物中左旋葡萄糖及糠醛的产率。在 4% 盐酸酸洗处理、650℃ 热解条件下,左旋葡萄糖的产率达到最高;在 12% 盐酸酸洗处理、500~550℃ 热解条件下,糠醛的产率达到最高。Sui 等<sup>[13]</sup>用不同浓度的硫酸溶液

预处理甘蔗渣,在低温下进行甘蔗渣快速裂解制备LGO。在270℃、0.05 mol/L酸浓度下,LGO的产率达到最高(7.58%)。Misson等<sup>[14]</sup>使用NaOH、Ca(OH)<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对空棕榈壳进行碱洗。结果显示,3种碱液均能有效地降解空棕榈壳中的木质素。其中,NaOH和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的混合溶液能够100%降解木质素,而Ca(OH)<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的混合溶液只能降解44%的木质素。碱洗后的空棕榈壳在Al-MCM-41和HZSM-5催化作用下,其裂解油中酚类的产率达到了90%和80%,远超未被碱洗的67%产率。

虽然传统酸碱预处理能够有效地降低生物质中的灰分,提高某些化学品的产率,但是酸碱预处理过程带来的很多问题尚未能很好地解决。例如,酸碱处理后产生的酸碱废液处理,酸碱处理后如何将产物简单快速地中和等。随着离子液体研究的兴起,研究者们发现不同性质的离子液体对纤维素和木质素表现出不同的溶解性。通过离子液体对生物质原料的预处理获得生物质中的单一结构物质(纤维素、半纤维素或木质素),然后在通过催化裂解定向获得某种高附加值化学品。罗影龄等<sup>[15]</sup>用EmimAc和AmimCl 2种离子液体对甘蔗渣和桉木进行预处理,并考察不同预处理条件对生物质糖转化率的影响。结果显示,在140℃,固液质量比1:15条件下,EmimAc对桉木和甘蔗渣的预处理效果分别是传统酸预处理的13.931和3.886倍,而AmimCl对这2种生物质分别是传统酸预处理的4.665和2.835倍。然而离子液体价格昂贵,且离子液体生物质预处理过程较复杂,技术不成熟。因此,离子液体预处理方法在大面积推广和商业化应用方面受到了很大的限制。

除了常规的物理化学预处理方法以外,生物酶在生物质预处理中也得到了很好的应用。根据不同生物酶的特有功能,进行纤维素、半纤维素和木质素的定向降解。白腐菌具有强大的降解木质素能力,能够将木质素完全降解成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。林云琴等<sup>[16]</sup>利用白腐菌降解棉秆,经过3周时间的腐化,棉秆中木质素的脱除率达到了65%。张裕卿等<sup>[17]</sup>发现β-葡萄糖苷酶能够高效地降解纤维素。但是,在β-葡萄糖苷酶降解纤维素的过程中会产生大量的葡萄糖和纤维二糖,葡萄糖和纤维二糖出现会一定程度上抑制β-葡萄糖苷酶的活性。

就现阶段而言,酸碱预处理还是应用得最广泛、最成熟的一种方法。虽然离子液体预处理和生物酶预处理技术拥有更突出的作用效果,但是在经济效

益和操作简易程度方面,离子液体预处理和生物酶预处理均无法和酸碱预处理技术相比。

## 4 催化剂在催化裂解选择性制备化学品中的应用

生物质油中含有酸类、醇类、糖类、呋喃类、芳香类等400多种化合物,成分非常复杂。综合近年来国内外的文献报道,发现选择性催化裂解制备糖类、呋喃类、芳香类化合物被广泛研究,尤其以左旋葡萄糖酮(LGO)、糠醛、芳香烃为主。

### 4.1 左旋葡萄糖酮

Dobele等<sup>[18]</sup>研究了H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>溶液对杨树木屑和纤维素快速裂解的影响。实验发现,H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>对纤维素快速裂解制取左旋葡萄糖(LG)和左旋葡萄糖酮(LGO)的选择性较高。当酸质量分数为0.5%时,油相中LG的产率达到58.1%;当酸质量分数为2.0%时,油相中LGO的产率达到了49.7%。

Wang等<sup>[19]</sup>用固体超强酸(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>)选择性催化裂解纤维素制备LGO,在335℃,纤维素与SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>质量比达到1:1条件下,得到了最大产率的LGO(8.1%)。Lu等<sup>[20]</sup>用磁性超强酸(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)催化热解纤维素和杨树木制备LGO,与非催化磁性超强酸SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的作用效果相比,磁性超强酸(SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)对LGO的选择性明显较优。特别地,在300℃,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>与原料1:1掺比下,催化热解纤维素和杨树木得到的LGO产率均达到15.45%。

Zhang等<sup>[21]</sup>经过反复筛选、综合对比发现,以SBA-15为载体制备的固体磷酸催化剂具有较佳的催化性能。当裂解温度达到300℃,催化剂掺比达到50%时,LGO的产率达到16.10%。

综合各方面的文献报道,酸催化剂具有较好的催化LGO的效果,尤其是传统的B酸和某些固体酸。传统液体酸(如H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)虽然能显著提高LGO的选择性,但是与固体酸等新型酸催化剂相比,传统液体酸催化剂在生物质催化裂解过程中还存在着很多缺陷。例如,传统的液体酸预处理生物质的过程比较复杂,且预处理过程中还会产生大量的废液,会对环境造成一定的影响;H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>的热稳定性较差,在裂解过程中易发生缩合反应,且反应最终得到的焦炭无法直接回收利用,造成了资源浪费;而硫酸化金属氧化物能够较好地实现催化剂与反应残渣的分离,有效地解决催化剂的回收和再生以及焦炭的回收利用等一系列问题。因此,相对于传统液体酸催

化剂而言,固体酸催化裂解生物质制备 LGO 应用前景较好,具有一定的研究价值。

## 4.2 烃类

Zheng 等<sup>[22]</sup>用 MoN 掺杂了一定比例的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  用于木质素催化裂解制备芳香烃的反应研究,GC-MS 的表征分析结果表明,在 700℃、20%的 MoN/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  作用下,裂解油中芳香烃的含量达到了 17.5%,远优于不含 N 催化剂作用下的产率 1.4%。尤其当裂解温度达到 850℃时,还可以获得产率高达 70.1%的甲苯。

由于 ZSM-5 拥有酸位点、高比表面积、择型选择性和适宜的孔径结构等特性,因此在降低含氧化合物和提高芳香族烃的产量方面有较显著地效果。Thangalazhy-Gopakumar 等<sup>[23]</sup>以淡水绿藻、小球藻为原料,HZSM 为催化剂,在固定床反应器上进行选择性催化裂解制备芳香烃。在 650℃,生物质与催化剂质量比达到 1:9 条件下,芳香烃的选择性达到了 25.8%。另有一些学者提出可将过渡金属添加到分子筛框架结构中的想法。他们认为,过渡金属的添加可能会最大程度上抑制多环芳烃的生成,促进的单环芳香族烃类(MAHS)的形成。Vichaphund 等<sup>[24]</sup>用 GC/MS 分析了金属/HZSM-5 (Co、Ni、Mo、Ga、Pd)对麻疯木屑裂解产物分布的影响,并对比了不同制备方法(离子交换法和浸渍法)对催化剂性能的影响。研究发现:①在不添加任何催化剂的条

件下,芳香烃的含量仅有不到 3%,含氧化合物却达到了 25%;但添加金属/HZSM-5 催化剂之后,芳香烃的选择性提高到了 91%~97%,而含氧化合物的含量则降低到 4%以下;②当生物质与催化剂(纯 HZSM-5 和 metal/HZSM-5)的质量比达到 1:10 时,不同催化剂对芳香烃类物质的选择性均呈现如下趋势:甲苯>二甲苯>萘>苯>萘>乙苯;③离子交换法制备的 Mo/HZSM-5 可催化得到 97%的芳香烃,浸渍法制备的 Ga/HZSM-5 对芳香烃的选择性达到了 95%;④离子交换法制备的催化剂对芳香烃的选择性普遍高于浸渍法制备的催化剂,这可能是由于 2 种制备方法的作用原理不同造成的。如图 5 所示。

分子筛对芳香烃和烯烃的选择性较高,也能相对降低生物油中的氧含量,但生物质裂解在高温下进行生成大量的水会造成分子筛结构的坍塌,从而导致分子筛失活。因此,利用某些金属氧化物、过渡金属氮化物、稀土元素以及贵金属等对分子筛进行适当地修饰,提高分子筛的催化活性和结构稳定性,必将成为分子筛催化裂解生物质制备烃类领域的发展趋势。

## 4.3 糠醛

在生物质催化裂解选择性制备糠醛的反应中,ZnCl<sub>2</sub> 拥有良好的催化活性,且被广泛应用。Blasi 等<sup>[25]</sup>在使用氯化物催化热解杉木木材的实验中发现,ZnCl<sub>2</sub> 对糠醛展现出高效的催化效果,当 ZnCl<sub>2</sub> 用量在 1%~6%,反应温度达到 427~527℃时,糠醛的产率达到未添加催化剂时的 5 倍之多。Amarasekara 等<sup>[26]</sup>发现使用 ZnCl<sub>2</sub> 催化裂解纤维素时,糠醛的最大产率能够达到 8%。Oh 等<sup>[27]</sup>以 ZnCl<sub>2</sub> 为催化剂在流化床反应器上催化裂解玉米芯,实验发现,ZnCl<sub>2</sub> 不但能够提高糠醛的选择性,同时还能降低玉米芯的裂解温度。在 ZnCl<sub>2</sub> 的催化作用下,玉米芯的裂解温度降到了 310~410℃,糠醛的产率最高达到了 8.2%。Lu 等<sup>[28]</sup>发现浸渍法能够有效地提高 ZnCl<sub>2</sub> 对糠醛的选择性,同时还考察了裂解温度、ZnCl<sub>2</sub> 含量、生物质种类对裂解产物分布的影响,最终筛选出了裂解反应的最优条件:在 340℃,质量分数 15% ZnCl<sub>2</sub> 浸渍下,催化裂解玉米芯能够得到最大产率的糠醛。

虽然以 ZnCl<sub>2</sub> 为催化剂,催化裂解生物质选择性制备糠醛的课题被广泛研究,但是其作用机理尚不明朗。因此,为了探究 ZnCl<sub>2</sub> 在生物质裂解中作用方式,Branca 等<sup>[29]</sup>通过对不同 ZnCl<sub>2</sub> 用量下玉米芯的裂解产物分布情况的检测,提出了对 ZnCl<sub>2</sub> 催

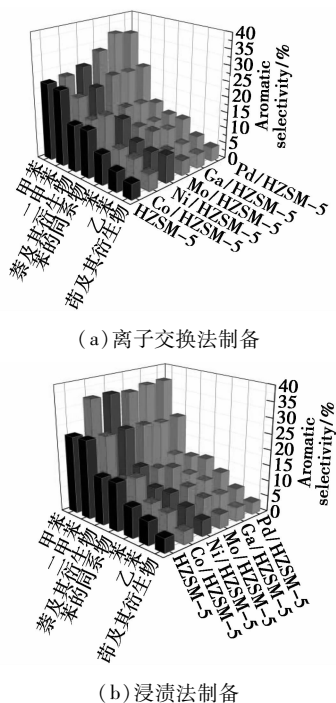


图 5 在麻疯树屑与催化剂质量比为 1:10 条件下芳香烃的选择性分布

化裂解生物质制备糠醛的反应机理的初步设想:在快速升温的作用下,生物质先裂解成戊糖基和葡萄糖等大分子;然后在  $\text{ZnCl}_2$  的催化作用下戊糖基和葡萄糖等大分子脱水生成糠醛。这为  $\text{ZnCl}_2$  催化裂解生物质制备糠醛的发展奠定了一定的理论基础。

$\text{ZnCl}_2$  虽然有较好的催化效果,但对糠醛的选择性是有限的(10%以内)。而且反应中  $\text{ZnCl}_2$  很难回收,这不符合工业上对催化剂循环利用的要求。为此,Leng 等<sup>[30]</sup>将  $\text{ZnCl}_2$  与 HZSM-5 分子筛结合起来,提出了如图 6 所示的  $\text{ZnCl}_2$  与 HZSM-5 协同催化作用机理图。从图中可以看出,单独的  $\text{ZnCl}_2$  作用下生物质的裂解程度较低,产物包括了高、中、低各个沸点组分,分布比较复杂;单独的 HZSM-5 可以催化裂解甘蔗渣得到从高到低各沸点段物质,其中主要包括很多如左旋葡萄糖和酚类等中沸点物质。然而, $\text{ZnCl}_2$  的加入可以将 HZSM-5 催化生物质所获得的裂解油中的高沸点产物继续催化,从而获得更加广泛的低沸点生物油(呋喃、酸、酮、醇等)。且在  $300^\circ\text{C}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ :HZSM-5 为 0.4,  $\text{ZnCl}_2$ /HZSM-5:甘蔗渣为 0.2 的条件下,催化裂解甘蔗渣所获得的生物油中糠醛和醋酸的产率达到了 29.29%。

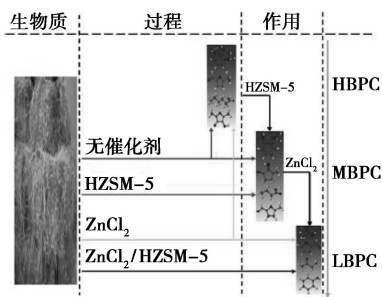


图 6 不同催化剂在甘蔗渣裂解中的作用机理

## 5 结语

生物质能是目前世界上第四大消费能源,也将是未来必不可少的可持续清洁能源。生物质能的成功利用不但可以实现废弃生物质资源的可持续循环利用,还能够缓解能源压力,减少环境污染。现阶段,采用生物质快速热裂解技术,根据原料的结构和组成成分,应用相适应的反应机理,选择合适的预处理方法和催化剂,实现生物质资源向化学品方向转化。然而该新型工艺乃处于早期研究阶段,尚不成熟,要达到实际应用水平还需要解决如下几个问题:①在生物质热裂解的机理方面,目前的理论模型基本都是从热裂解反应的实验结果中对比推导出来的,缺乏针对生物质催化裂解方面系统性的研究。

②如何有效地提高某种或某一类化学品(LGO、烃类、糠醛)的产率仍存在很多问题,催化剂对提高化学品产率的效果有限,无法达到一定的高度;现阶段针对提高单一化学品的催化剂应用很多,相对比较混乱,没有形成一定的系统性;由于生物质热裂解产物杂多,过程复杂,几乎没有针对生物质催化裂解选择性制备单一化学品的机理研究。

## 参考文献

- [1] Yin R Z, Liu R H, Mei Y F, *et al.* Characterization of bio-oil and bio-char obtained from sweet sorghum bagasse fast pyrolysis with fractional condensers [J]. *Fuel*, 2013, 112: 96-104.
- [2] 席礼, 席新志. 生物质型煤概述 [J]. *科技情报开发与经济*, 2011, 21(28): 156-157.
- [3] Saxena R C, Adhikari D K, Goyal H B. Biomass-based energy fuel through biochemical routes: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(1): 167-178.
- [4] Alonso D M, Wettstein S G, Dumesic J A, *et al.* a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass [J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(3): 584-595.
- [5] Mohan D, Pittman C U, Steele P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(3): 848-889.
- [6] Broido A, Nelson M A. Char yield on pyrolysis of cellulose [J]. *Combustion and Flame*, 1975, 24: 263-268.
- [7] Bradbury A G, Sakai Y, Shafizadeh F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1979, 23(11): 3271-3280.
- [8] Antal M J, Varhegyi G. Cellulose pyrolysis kinetics: The current state of knowledge [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995, 34(3): 703-717.
- [9] Nitsos C. The role of catalytic pretreatment in biomass valorization toward fuels and chemicals [M]. Elsevier Amsterdam, Netherlands, 2013: 217-260.
- [10] Das P, Ganesh A, Wangikar P. Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2004, 27(5): 445-457.
- [11] Sherman S R, Goodell J J, Milliken C E, *et al.* A new process developed for separation of lignin from ammonium hydroxide pretreatment solutions [J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 2012, 31(1): 130-138.
- [12] 郑燕, 陈登宇, 朱锡锋. 酸洗预处理对稻壳快速热解产物的影响 [J]. *太阳能学报*, 2014, 35(6): 0925-0930.
- [13] Sui X, Wang Z, Liao B, *et al.* Preparation of levoglucosone through sulfuric acid promoted pyrolysis of bagasse at low temperature [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 103(1): 466-469.
- [14] Misson M, Haron R, Kamaroddin M F A, *et al.* Pretreatment of empty palm fruit bunch for production of chemicals via catalytic pyrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(11): 2867-2873.
- [15] 罗影龄, 薛智权, 易炜林, 等. 离子液体预处理生物质提高糖转化率 [J]. *应用化学*, 2014, 31(1): 54-60.
- [16] 林云琴, 周少奇. 白腐菌降解纤维素和木质素的研究进展 [J]. *环境技术*, 2003, 21(4): 29-33.

晶体晶粒较小, MTO 反应的乙烯和丙烯选择性较高, 达到 80% 以上。但模板剂 TEOH 昂贵, 合成 SAPO-34 分子筛的成本较高。为降低分子筛的合成成本, 目前 SAPO-34 分子筛水热合成研究均采用双模板剂法或多模板剂法。Ye 等<sup>[3]</sup>使用了 TEOH 和 DEA 双模板剂合成 SAPO-34 分子筛, 产品分子筛的比表面积、酸强度、晶粒尺寸等物化特性介于其单一模板剂合成的产品之间, 但分子筛的 MTO 反应性能有所增强, MTO 反应寿命达到 545 min, MTO 反应产物中乙烯和丙烯体积分数达到 86.41%。随着分子筛多模板剂合成研究的深入, 具有介孔结构的微孔分子筛相继合成。Wang 等<sup>[4]</sup>以 DEA 为主模板剂, 两性有机硅烷三甲氧基硅丙基二甲基十八烷基氯化铵(TPOAC)为部分硅源和助模板剂, 合成了具有多级孔的 SAPO-34 分子筛。与传统 DEA 模板剂合成的 SAPO-34 相比, 该多级孔的 SAPO-34 分子筛的比表面积增大, 酸强度有所降低, MTO 反应寿命延长了 1 倍, 达到 308 min, 平均积炭速率降低了 1/3, 为 0.214 mg/min, MTO 产品气中乙烯和丙烯的选择性达到 81.16%。

水热法合成 SAPO-34 分子筛具有产品较纯、结晶度高、晶型可控、生产操作简单等特点。此外, 可通过动态水热法, 即在晶化过程中将反应合成液旋

转搅拌, 降低反应合成液的温差和浓度差, 使得产品分子筛晶粒尺寸均一, 并提高分子筛合成的稳定性及重复性, 更易于实现 SAPO-34 分子筛工业化放大生产。但水热合成 SAPO-34 分子筛后会产生大量的含模板剂的碱性废水, 容易造成环境污染, 成为 SAPO-34 分子筛水热法合成亟需解决的问题。

## 1.2 气相转移法

气相转移法是一种分子筛合成的新方法, 是干胶合成法中的一种, 其反应物分成固液两相且两相不直接接触, 通过液相产生的模板剂和水的混合蒸汽扩散、吸附到固相进而促进固相晶化<sup>[5]</sup>。气相转移法合成 SAPO-34 分子筛是按照一定的配比和顺序将铝源、磷源、硅源和去离子水搅拌混合形成凝胶, 然后将凝胶烘干制备成干胶, 研细, 置于内部带有支架的反应釜的上部, 釜底为易挥发有机胺模板剂和少量水的混合液, 恒温晶化一定时间即可得到 SAPO-34 分子筛原粉。

李建青等<sup>[6]</sup>以 Mor 和 TEA 为模板剂, 研究了干胶配比、硅铝比、晶化温度等因素对气相转移法合成 SAPO-34 分子筛的影响, 得到最佳的干胶物料摩尔配比为  $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{P}_2\text{O}_5) : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 2 : 30$ , 最佳的晶化温度为 180℃, MTO 反应中甲醇的转化率达 98% 以上, 乙烯和丙烯的选择性超过 80%。

(上接第 57 页)

[17] 张裕卿, 梁江华, 李滨县.  $\beta$ -葡萄糖苷酶促进降解纤维素的应用[J]. 天津大学学报, 2007, 40(3): 317-320.

[18] Dobe G, Rossinskaja G, Dizhbite T, et al. Application of catalysts for obtaining 1, 6-anhydrosaccharides from cellulose and wood by fast pyrolysis[J]. J Anal Appl Pyrolysis, 2005, 74(1): 401-405.

[19] Wang Z, Lu Q, Zhu X F, et al. Catalytic fast pyrolysis of cellulose to prepare levoglucosenone using sulfated zirconia [J]. Chem Sus Chem, 2011, 4(1): 79-84.

[20] Lu Q, Ye X N, Zhang Z B, et al. Catalytic fast pyrolysis of cellulose and biomass to produce levoglucosenone using magnetic  $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  [J]. Bioresource Technology, 2014, 171: 10-15.

[21] Zhang Z, Lu Q, Ye X, et al. Selective production of levoglucosenone from catalytic fast pyrolysis of biomass mechanically mixed with solid phosphoric acid catalysts [J]. Bio Energy Research, 2015, 8(3): 1263-1274.

[22] Zheng Y, Chen D, Zhu X. Aromatic hydrocarbon production by the online catalytic cracking of lignin fast pyrolysis vapors using  $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 104: 514-520.

[23] Thangalazhy-Gopakumar S, Adhikari S, Chattanathan S A, et al. Catalytic pyrolysis of green algae for hydrocarbon production using H+ZSM-5 catalyst [J]. Bioresource Technology, 2012, 118: 150-157.

[24] Vichaphund S, Aht-ong D, Sricharoenchaikul V, et al. Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods [J]. Renewable Energy, 2015, 79: 28-37.

[25] Blasi C D, Branca C, Galgano A. Products and global weight loss rates of wood decomposition catalyzed by zinc chloride [J]. Energy & Fuels, 2007, 22(1): 663-670.

[26] Amarasekara A S, Ebede C C. Zinc chloride mediated degradation of cellulose at 200 C and identification of the products [J]. Bioresource Technology, 2009, 100(21): 5301-5304.

[27] Oh S J, Jungs H, Kim J S. Co-production of furfural and acetic acid from corncob using  $\text{ZnCl}_2$  through fast pyrolysis in a fluidized bed reactor [J]. Bioresource Technology, 2013, 144: 172-178.

[28] Lu Q, Wang Z, Dong C, et al. Selective fast pyrolysis of biomass impregnated with  $\text{ZnCl}_2$ : Furfural production together with acetic acid and activated carbon as by-products [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 91(1): 273-279.

[29] Branca C, Di Blasi C, Galgano A. Pyrolysis of corncobs catalyzed by zinc chloride for furfural production [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(20): 9743-52.

[30] Leng S, Wang X, Cai Q, et al. Selective production of chemicals from biomass pyrolysis over metal chlorides supported on zeolite [J]. Bioresource Technology, 2013, 149: 341-345. ■