

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.09.020

# 利用稻壳气化残渣制备 K-ZSM-5 分子筛的研究\*

郎林 王凤昂 张超 阴秀丽 吴创之

(中国科学院广州能源研究所, 广州 510640)

**摘要:**以生物质稻壳气化残渣(RHA)为原料,通过 KOH 溶液高温水热反应制取 RHA 硅溶胶,采用水热合成法制备 K-ZSM-5 分子筛。考察了热水反应时间对 Si 溶出率的影响,分析了 RHA 硅溶胶的复杂物质组成。研究了 RHA 硅溶胶复杂合成体系中,模板剂种类、硅铝摩尔比、晶化温度和晶化时间等因素对 K-ZSM-5 分子筛成核与生长过程的影响规律;并采用 XRD、SEM、ICP、TG、N<sub>2</sub> 吸附脱附等手段表征分子筛晶体。结果表明:直接以 RHA 硅溶胶为原料合成 K-ZSM-5 分子筛时,对有机模板剂的结构导向作用要求较高;采用乙醇类的弱有机模板剂无法合成出分子筛晶体;采用低含量的 TPABr 强有机模板剂,可以在一定硅铝摩尔比范围内合成出晶形较为完备的 K-ZSM-5 分子筛晶体,但存在合成体系可调范围比较窄,晶形杂乱且粒度较大,合成温度较高,合成时间较长等劣势。实验还发现,煅烧方式对所合成的大粒度 K-ZSM-5 分子筛晶体的孔道结构影响较大,直接 550℃ 高温煅烧容易形成积碳,须在 350℃ 中温热解 3 h 后,再 550℃ 高温煅烧才能获得纯净的 K-ZSM-5 分子筛产品。

**关键词:** 稻壳灰 分子筛 水热合成

中图分类号: TK6 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2013)09-0107-07

## K-ZSM-5 Zeolite Production Using Rice Husk Ash from Biomass Gasifiers

Lang Lin Wang Fengchan Zhang Chao Yin Xiuli Wu Chuangzhi

(Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The rice husk ash (RHA) from biomass gasifiers was hydrothermally reacted with KOH solution to obtain the RHA ludox, which was used to synthesize K-ZSM-5 zeolite by hydrothermal crystallization. The effect of hydrothermal reaction time on the Si dissolving rate was investigated, and the complex composition of the RHA ludox was analyzed as well. The effects of template types, Si/Al molar ratio, crystallization temperature and time on the nucleation and growth of K-ZSM-5 zeolite in the complex RHA synthesis system were studied. The as-synthesized samples were characterized by XRD, SEM, ICP, TG, N<sub>2</sub> adsorption-desorption and other means. The results showed that the structural directing agents with strong template effect were necessary to synthesize K-ZSM-5 zeolite directly using the RHA ludox. The zeolite crystals could not be prepared by the weak organic template as ethanol, however, using little TPABr strong template, the K-ZSM-5 zeolite crystals could be synthesized with a certain range of the Si/Al molar ratio. But there were some disadvantages such as the narrow adjustable range of synthesis solution, irregular crystal shape, large grain size, high synthesis temperature, long reaction time, and so on. It was also found that the calcination methods had great influence on the pore structure of large K-ZSM-5 products. It was easy to form deposited carbon over the zeolite crystals that were directly calcined at 550°C. To obtain pure K-ZSM-5 products, it must be calcined at 350°C for 3 h before high-temperature calcination at 550°C.

**Key words:** Rice husk ash Zeolite Hydrothermal synthesis

收稿日期: 2012-09-12 修回日期: 2012-10-15

\*“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2011BAD22B06)和广东省自然科学基金重点项目(10251007006000000)

作者简介: 郎林, 副研究员, 主要从事生物质燃气净化 and 生物基纳米材料研究, E-mail: langlin@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 阴秀丽, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质热化学转化与综合利用研究, E-mail: xlyin@ms.giec.ac.cn

## 引言

近年来,随着生物质综合利用技术的发展<sup>[1~8]</sup>,在燃烧稻壳废弃物获取洁净能源的同时,也产生大量含致癌物结晶  $\text{SiO}_2$  的灰渣废弃物<sup>[3]</sup>。这些稻壳灰渣大多未经任何处理就直接丢弃,既没有得到有效治理和充分利用,又给周围环境造成一定污染<sup>[2~3]</sup>。稻壳灰(RHA)作为一种含硅量较高、来源广泛的废弃物资源,可用于制备碳化硅、水玻璃、白炭黑、气凝胶等诸多化工产品<sup>[9~13]</sup>。但此类产品对纯度要求较高,稻壳中的多种微量无机矿物质严重制约了稻壳灰类高纯硅产品的产业化进程。因此,研发对纯度要求不高且附加值高的高硅分子筛产品将是稻壳灰高效利用的最佳发展方向之一。

Panpa 等<sup>[3]</sup>、Metta 等<sup>[14]</sup> 直接以稻壳为原料,经过高温煅烧得到较高纯度的白色  $\text{SiO}_2$  粉末,进而以高纯  $\text{SiO}_2$  粉末为硅源,在特定条件下合成出 ZSM-5 分子筛。尽管以高纯硅源为原料合成 ZSM-5 类分子筛的技术已经相当成熟<sup>[15~19]</sup>,但是直接以气化稻壳灰废弃物为原料,制备高品位 ZSM-5 类分子筛的研究尚鲜有报道;尤其缺少有关 ZSM-5 分子筛在复杂水热合成体系中的成核与生长规律的研究报道。本文以气化稻壳灰为原料,采用有别于传统碱熔融工艺的高温水热预处理工艺,直接将稻壳灰与 KOH 溶液反应制备出 RHA 硅溶胶,通过调控合成液组成,探索 K-ZSM-5 分子筛晶体在复杂的 RHA 溶胶-凝胶水热合成体系中成核与生长的独特规律,在较宽硅铝摩尔比范围内合成晶形完备的 K-ZSM-5 分子筛产品。

## 1 实验

### 1.1 稻壳灰类硅溶胶的制备

实验所采用稻壳灰源于自制的生物质流化床气化设备<sup>[6]</sup>。本实验分别参照 GB/T 212—2008 法则和 JY/T 017—1996 法则对稻壳灰进行工业分析和元素分析。结果表明:稻壳气化残渣中的灰分、水分、挥发分和固定碳的质量分数分别为 60.00%、6.93%、5.03% 和 28.04%;残渣中碳、氢、氮和硫元素的质量分数分别为 25.38%、4.12%、0.06% 和 0.39%。

以含 Teflon 内衬的不锈钢高压釜为反应器,按一定比例加入生物质气化稻壳灰( $\text{SiO}_2$  质量分数约为 60.0%) 和 1 mol/L 的 KOH 溶液,在 150℃ 下水热反应数小时(磁力搅拌)。反应后,将不锈钢反应釜直接水冷,经过一次真空抽滤,所得滤液即为稻壳

灰类硅溶胶(RHA 硅溶胶),滤饼为多孔碳材料。

### 1.2 K-ZSM-5 分子筛的合成

一方面,采用乙醇(EtOH)模板剂,参照相关文献配置分子筛合成液<sup>[16~18]</sup>。另一方面,以四丙基溴化铵(TPABr)为模板剂,按照  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、TPABr、 $\text{H}_2\text{O}$  的摩尔比为 1:x:0.03:40 配置合成液。通过向凝胶中加入  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  水溶液调变硅铝摩尔比;当不另外加入铝源时,合成液中的硅铝摩尔比为 1 251。具体操作方法为:将一定量的 RHA 硅溶胶倒入自制的 Teflon 内衬套内,剧烈搅拌下,配置硅铝混合溶胶,并用硫酸调节溶胶-凝胶 pH 值为  $11 \pm 0.5$ ;加料完毕,继续搅拌 2 h,得到均匀分子筛合成液。然后,将 Teflon 内衬套放入自制的不锈钢高压反应釜,在 150~180℃ 下,于恒温干燥箱中静置晶化 5~48 h,冷却并洗涤至中性,105℃ 干燥至质量恒定。

为了除去分子筛中的模板剂等有机组分,采用程序升温马弗炉煅烧分子筛样品,以便得到 K-ZSM-5 分子筛成品。其煅烧程序有:①直接升温至 550℃,恒温煅烧 5 h。②先升温至 350℃,恒温煅烧 3 h,再升温至 550℃ 煅烧 5 h。2 种煅烧程序的升温速率皆为 2.0℃/min。

### 1.3 分析仪器与表征方法

采用荷兰帕纳科公司的 X'Pert PRO X 射线衍射仪(XRD)分析样品的物相和结晶度,测试条件:Cu K $\alpha$  辐射( $\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$ ),靶流 40 mA,靶压 40 kV,扫描速度 2(°)/min,扫描范围 5°~50°。样品的相对结晶度采用 ASTM 标准计算<sup>[20]</sup>。用美国热电佳尔-阿许公司的 IRIS1000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)测定 RHA 硅溶胶元素组成和分子筛样品的硅铝摩尔比(用质量分数 10% 的 HF 溶解)。采用美国 Thermo Finnigan 公司的 TRACE GC-MS 2000 型气相色谱质谱联用仪(GC-MS)定性分析 RHA 硅溶胶中的大分子有机物。用荷兰飞利浦电子光学有限公司的 XL-30ESM 型扫描电镜(SEM)观测分子筛样品的形貌,电压 20.0 kV。用德国 Netzsch 公司的 STA409 型综合热分析仪对样品进行热重(TG-DSC)分析,样品质量约 10 mg,在空气氛围中进行,升温速率为 10℃/min。通过晶化产物中  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量之和(通过热重分析除去水和模板剂的质量)与凝胶中  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的质量之和的比值来计算分子筛样品的收率。采用美国麦克公司的 ASAP2010 型多功能物理吸附仪测试样品的比表面积和孔分布曲线等孔结构特性,比表面积通过 BET 法计算,孔分布曲线采用密度泛函理论(DFT)测算。

## 2 结果分析

### 2.1 稻壳灰碱溶制备 RHA 硅溶胶

传统的硅溶胶制备多采用高温碱熔融工艺,能耗较大,环境污染较为严重。为此,本文提出了一种高温水热预处理制备 RHA 硅溶胶的方法。实验结果证实,在 150℃ 和 1 mol/L KOH 的水热反应条件下,RHA 中的硅元素可被快速溶解出来,其溶出率呈现出先快速增加后缓慢增加的变化规律。

如图 1 所示,水热处理 3 h 后,Si 溶出率即达到 95.0%;反应 5 h 后,Si 溶出率可增至 98.2%;此后,Si 溶出率的增速明显减缓,水热反应 48 h 后 Si 溶出率才接近 100%。这主要是因为:稻壳中的金属杂质原子(K、Na 和 Ca 等)在其高温气化燃烧过程中,会形成低熔点的 CaO-K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 共晶混合物<sup>[8]</sup>;进而渗入稻壳灰的内部,形成少量被多孔碳包裹的 SiO<sub>2</sub> 矿化结晶产物<sup>[9]</sup>;这种结晶物较难与 KOH 溶液直接接触,因而其溶解速率极为缓慢。因此,综合考虑时间和能耗成本,本文采用水热预处理 5 h 的方法制备 RHA 硅溶胶。

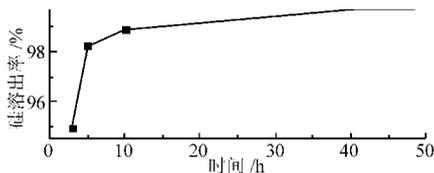


图 1 在 150℃, 1 mol/L KOH 条件下,稻壳灰中 Si 溶出率随时间的变化

Fig. 1 Changes in Si leaching rate at 150℃ and KOH solution of 1 mol/L

按上述方法制备的 RHA 硅溶胶为橙黄色澄清液体,其化学组成如表 1 所示,含有少量的 Al、Na、P、Fe、Mn、Zn 和 Ca 等无机杂元素。采用环己烷萃取过的 RHA 硅溶胶产物的定性 GC-MS 测试结果表明,在 RHA 硅溶胶中存在少量含苯环的大分子有机物,且成分较为复杂。这些大分子有机物既可能来源于气化稻壳灰原料中的焦油残余物,也可能是稻壳灰原料中未完全碳化有机物挥发分的水热碳化

产物<sup>[21~22]</sup>。然而,气化稻壳灰原料的定性 GC-MS 测试结果中却没有发现大分子有机组分,这说明 RHA 硅溶胶中的有机物并非是来自 RHA 原料中的焦油残余物,而是 RHA 中少量有机挥发分的水热碳化产物。

表 1 RHA 硅溶胶化学成分 ICP 分析

Tab. 1 Elemental composition of RHA ludox by ICP-OES

元素名称	元素浓度/mol·L <sup>-1</sup>
Cu	4.564 × 10 <sup>-8</sup>
Ca	1.189 × 10 <sup>-5</sup>
Zn	9.139 × 10 <sup>-5</sup>
Mn	1.807 × 10 <sup>-5</sup>
Fe	1.025 × 10 <sup>-4</sup>
Al	1.102 × 10 <sup>-3</sup>
Na	9.743 × 10 <sup>-3</sup>
P	3.422 × 10 <sup>-3</sup>
K	0.932 3
Si	1.379

因此,有别于用于 ZSM-5 分子筛合成的传统硅源,直接以气化稻壳灰为原料制备的 RHA 硅溶胶为成分十分复杂的硅溶胶。以 RHA 硅溶胶为原料配置 ZSM-5 分子筛合成液,必将导致分子筛水热合成体系更为复杂,相应的分子筛成核与生长规律也将变得更为奇特,从而加大了直接利用气化稻壳灰制分子筛的难度<sup>[15,19]</sup>。

### 2.2 以乙醇为模板剂合成 K-ZSM-5 分子筛

以小分子醇类为有机模板剂合成 ZSM-5 分子筛近年来得到了诸多学者的关注<sup>[15~18]</sup>。本文参照相关文献中最佳的分子筛合成液配比(见表 2),以 RHA 硅溶胶替代传统硅源,水热合成 K-ZSM-5 分子筛,并考察了不同合成条件的影响规律。如图 2 所示,实验结果表明:以 RHA 硅溶胶为硅源时,无法合成出具有特殊孔道结构的分子筛晶体,产物主要为无孔结构的石英类产物,且合成时间越长石英化程度越高。这表明,在以 RHA 硅溶胶为原料的复杂水热合成体系中,乙醇分子无法起到合成分子筛的模板剂效应。

表 2 乙醇为模板剂水热合成 ZSM-5 分子筛

Tab. 2 Hydrothermal synthesize ZSM-5 zeolite with ethanol

样品	合成液配比	合成条件	结晶度	来源
a	1SiO <sub>2</sub> : (1/88) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.17OH <sup>-</sup> : 0.4EtOH: 39H <sub>2</sub> O	180℃, 48 h	0	文献[16]
b	1SiO <sub>2</sub> : (1/90) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.10OH <sup>-</sup> : 1.5EtOH: 40H <sub>2</sub> O	180℃, 48 h	0	文献[17]
c	1SiO <sub>2</sub> : (1/60) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.15OH <sup>-</sup> : 1.5EtOH: 40H <sub>2</sub> O	180℃, 48 h	0	文献[18]
d	1SiO <sub>2</sub> : (1/60) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.15OH <sup>-</sup> : 1.5EtOH: 40H <sub>2</sub> O	180℃, 96 h	0	本文
e	1SiO <sub>2</sub> : (1/60) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.15OH <sup>-</sup> : 1.5EtOH: 40H <sub>2</sub> O	180℃, 6 d	0	本文

注:文献中的碱源为 NaOH,本文中的碱源为 KOH;表中 EtOH 为无水乙醇。

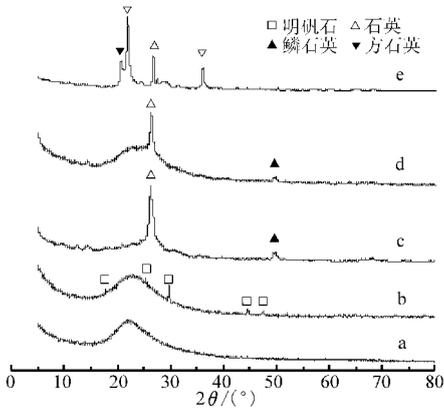


图2 以乙醇为模板剂合成产物的XRD谱图

Fig.2 XRD patterns of as-synthesized samples

一般认为,乙醇模板剂的结构导向作用是通过与合成液中的金属阳离子( $\text{Na}^+$ )形成带正电荷的四面体结构实现的<sup>[23-24]</sup>。但这种四配位的络合物是在反应体系中形成的,且金属阳离子周围某个方向上的长链可能是缔合水分子链,该四面体基团不够稳定<sup>[24]</sup>。鉴于 $\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$ 在溶液中的性质十分接近,实验中乙醇失去结构导向作用原因主要是:以RHA硅溶胶为原料的复杂合成系统中,RHA硅溶胶中少量的含苯环类大分子有机物和复杂的金属阳离子成分可能会阻碍正电四面体结构的形成,从而破坏乙醇分子的结构导向作用,使得乙醇分子无法起到合成ZSM-5分子筛的正电四面体模板效应。

表3 凝胶硅铝摩尔比对K-ZSM-5分子筛合成的影响

Tab.3 Influence of gel Si/Al molar ratios on crystallization of K-ZSM-5 zeolite

样品	硅铝摩尔比		产品特性			
	原料	产品	产品成分	晶体尺寸/ $\mu\text{m} \times \mu\text{m} \times \mu\text{m}$	相对结晶度/%	收率/%
A	15	13	无定形 + ZSM-5	16.4 × 12.9 × 13.7	54	
B	30	28	ZSM-5	21.1 × 16.6 × 13.3	81	86.6
C	45	43	ZSM-5	21.5 × 14.5 × 14.5	100	86.1
D	60	55	ZSM-5	22.4 × 13.1 × 14.9	97	81.4
E	200	151	ZSM-5	21.3 × 20.0 × 14.0	97	80.5
F	1 251	1 134	ZSM-5	27.3 × 24.6 × 13.7	79	74.2

实验选取结晶度较好、收率较高但有一定差异的B和C条件,详细考察了Al含量对K-ZSM-5分子筛合成过程的影响规律。如图3所示,生长初期,Al具有加速分子筛成核的作用,但随着晶化时间延长,凝胶中Al含量较高的晶化产物结晶度反而降低。因此,合成结晶度高、晶形完备的K-ZSM-5分子筛,需在一定的硅铝摩尔比范围内进行,硅铝摩尔比过低和过高都不能合成完备的ZSM-5分子筛晶体。对于RHA硅溶胶合成体系,在硅铝摩尔比为30~200的范围内,所合成的K-ZSM-5分子筛晶体的晶形较为完备。这种现象主要是由于RHA硅溶胶合成体系的物质组成较为复杂,在TPABr含量

## 2.3 以TPABr为模板剂合成K-ZSM-5分子筛

TPABr是一种典型的有机模板剂,在ZSM-5分子筛合成液中可以形成较为稳定的四面体基团,结构导向性较强。虽然以TPABr为模板剂合成ZSM-5分子筛的研究报道较多,但现有文献报道的工艺多为纯净硅源且TPABr的用量较大<sup>[-3,11,15~19]</sup>。然而,在复杂硅溶胶体系中采用低含量TPABr合成ZSM-5分子筛的研究却鲜有报道。本文则较为系统地考察了K-ZSM-5分子筛晶体在低含量TPABr的复杂RHA硅溶胶合成体系中的成核与生长规律。

### 2.3.1 硅铝摩尔比对K-ZSM-5合成的影响规律

在晶化温度为 $180^\circ\text{C}$ 和晶化时间为24 h条件下,考察了硅铝摩尔比对ZSM-5分子筛合成过程及其产物特征的影响。如表3所示,当硅铝摩尔比为15时结晶不完全,仍有部分无定形物质存在,粒度较小;当硅铝摩尔比低于45时,K-ZSM-5分子筛的相对结晶度随着硅铝摩尔比的增加而增大;当硅铝摩尔比为45~200时,相对结晶度达到最高(97%~100%),晶体粒度变化不大;继续提高硅铝摩尔比,相对结晶度下降,当不向合成体系额外加入铝源时,其相对结晶度仅为79%,晶体粒度略有增大。实验还发现,硅铝摩尔比为30时收率达最大值(86.6%),随着硅铝摩尔比的提高收率逐渐降低。

较低时,该有机模板剂的结构导向作用偏弱,从而导致合成体系可调范围较窄。

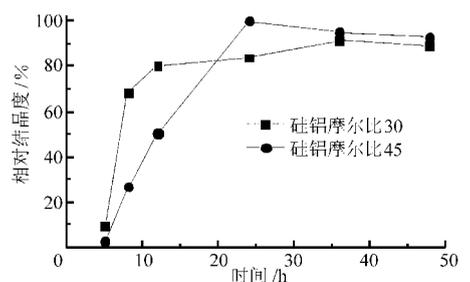


图3 不同硅铝摩尔比下K-ZSM-5分子筛晶化动力学曲线

Fig.3 Crystallization kinetics curves of K-ZSM-5 zeolite samples with different Si/Al molar ratios

### 2.3.2 温度和时间对K-ZSM-5合成的影响规律

合成体系组成确定后,温度和时间是影响分子筛晶体成核与生长过程的主要因素。本文在硅铝摩尔比为45的条件下,分别考察了晶化温度和晶化时间对K-ZSM-5分子筛相对结晶度及收率的影响。在传统分子筛的合成过程,ZSM-5分子筛晶体在170℃下晶化1h即可形成纳米级的分子筛小晶核,且在2h内即可生长成微米级的分子筛晶体<sup>[25]</sup>。然而,K-ZSM-5分子筛晶体在RHA硅溶胶合成体系中的成核却十分困难,且生长速率也较为缓慢。如图4所示,晶化温度对分子筛合成的影响很大,180℃下经过5h晶化,分子筛进入快速生长期,而150℃下则需经过长达24h的诱导期之后才进入快速生长期。可见,升高合成温度和延长合成时间,有利于K-ZSM-5分子筛晶体在RHA硅溶胶复杂合成体系中的成核与生长。

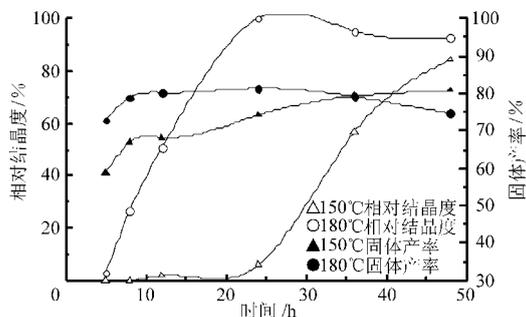


图4 温度和时间对K-ZSM-5分子筛相对结晶度及收率的影响

Fig. 4 Effects of crystallization temperature and time on crystallinity and yield

在180℃下,随着晶化时间的延长,相对结晶度先逐渐增加,晶化48h后有所降低。但XRD结果证实,合成过程中并未发生晶相转变现象,主要是因为合成过程中,分子筛晶体存在生长与再溶解的竞争关系<sup>[15]</sup>,较长的合成时间加速分子筛晶体的溶解过程,从而导致相对结晶度和收率的下降。其SEM结果表明,180℃下晶化24h得到的晶化产物表面光滑,36h时表面粗糙,48h时表面已存在明显的缺陷。

### 2.3.3 硅源对K-ZSM-5形貌的影响

为了深入考察RHA硅溶胶复杂成分对K-ZSM-5分子筛合成过程的影响,本文对比考察了在相同合成条件下(表3中样品B),不同硅源对K-ZSM-5分子筛形貌的影响规律。如图5所示,采用纯净的商业硅溶胶所合成的分子筛晶体的粒度较小(约为5μm),且晶形规整几乎没有孪晶;而采用RHA硅溶胶所合成的分子筛晶体的粒度较大(约为20μm),且晶形杂乱呈孪晶状。这说明RHA

硅溶胶中的金属杂原子和含苯环的大分子有机物对K-ZSM-5分子筛成核与生长过程起到了较大的抑制作用,加之低含量TPABr的结构导向作用较弱;因此,在RHA硅溶胶复杂体系中合成K-ZSM-5分子筛时,存在合成体系可调范围比较窄,晶形杂乱且粒度较大,合成温度较高,合成时间较长等不足。

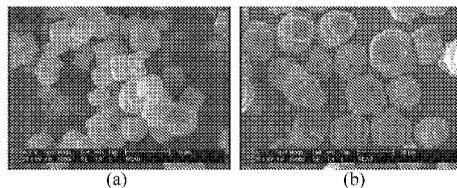


图5 不同硅源合成K-ZSM-5分子筛的SEM照片

Fig. 5 SEM images of as-synthesized K-ZSM-5 zeolites with different ludox

(a) 商业硅溶胶 (b) RHA 硅溶胶

### 2.3.4 煅烧程序对分子筛孔结构的影响

采用传统的高温煅烧方式(煅烧程序1:550℃、5h)处理后的K-ZSM-5分子筛样品,晶体颜色由纯白色变为灰白色,且即使经过二次强化煅烧(650℃、20h)后,分子筛晶体仍为灰白色。其N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线(图6a)表明,当相对压力小于0.1时,由于N<sub>2</sub>在微孔壁上发生单分子层吸附,等温线初始段呈明显大而陡的上升;在较高相对压力下,由于样品内存在介孔(大于2nm),N<sub>2</sub>在介孔内发生毛细管凝聚而出现IV型吸附等温线的特征曲线——迟滞回线。该样品的DFT孔径分布曲线(图6c)亦证实,在样品内确实存在孔径为2~10nm的介孔。这种现象可能是因为:分子筛晶体内的有机模板剂和含苯环的大分子有机物(来自RHA硅溶胶合成液),在高温下热解碳化,在分子筛晶体表面形成具有介孔结构特征的多孔碳材料。

为了进一步考察这种高温积碳现象的原因,实验中采用煅烧程序2(先350℃,3h;再550℃,5h)作为对比。如表4所示,采用程序2煅烧的样品为白色,其微孔特征结构要明显好于程序1煅烧的样品,且吸附-脱附等温线中不存在迟滞回线(图6b)。这说明采用煅烧程序1会在分子筛的孔道内和外表形成积碳,将一部分的分子筛孔道堵死;而煅烧程序2则可以基本消除积碳现象的影响。对比这2种现象可以发现:程序1为高温快速热解,由于K-ZSM-5分子筛晶体的粒度较大,在分子筛孔道内的有机物和O<sub>2</sub>分子的扩散速率都比较慢,导致在高温下热解后形成的大量小分子有机物不能及时与O<sub>2</sub>完全反应,进而在分子筛孔道内外形成积碳,堵塞分子筛纳米孔道;程序2先进行中温慢速热解,分子筛内有机物的热解速率比较慢,O<sub>2</sub>分子能及时扩

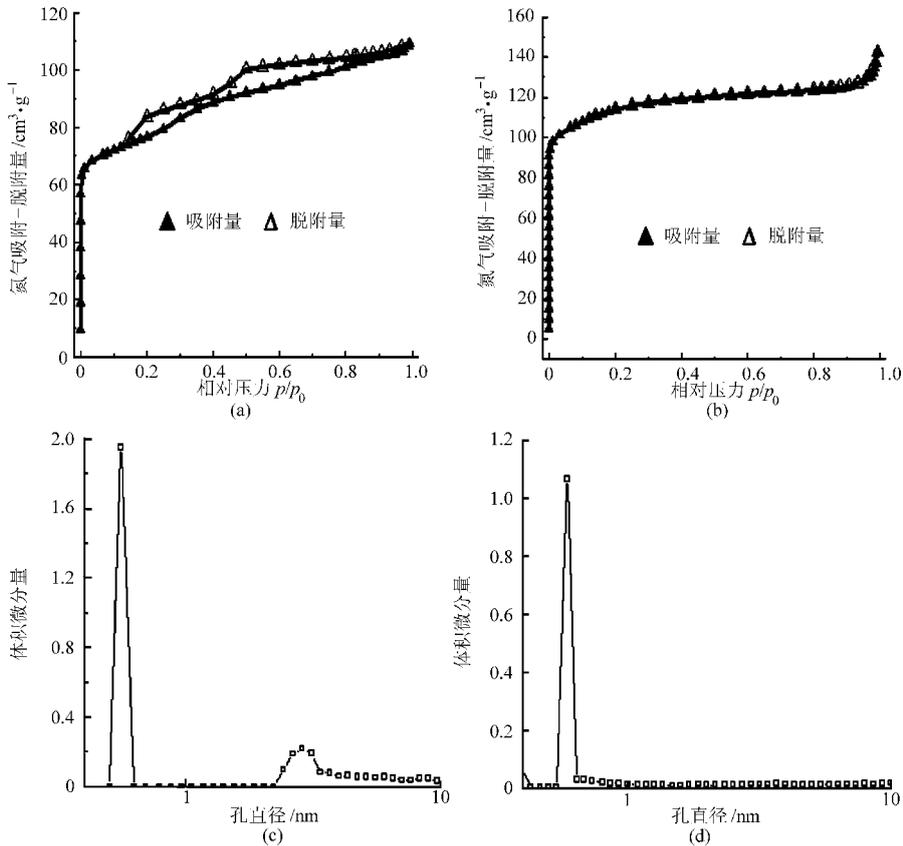
图6 550℃下不同程序煅烧的分子筛样品的 $N_2$ 吸附-脱附曲线Fig. 6  $N_2$  adsorption and desorption isotherm of zeolite samples calcined at 550°C

表4 不同煅烧程序处理的K-ZSM-5分子筛的孔结构特性

Tab. 4 Pore structure of K-ZSM-5 zeolite calcined by different programs

煅烧程序	样品颜色	比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	单位质量			微孔孔径/nm
			微孔面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	总孔体积/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	微孔体积/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	
1	灰白色	259	153	0.17	0.07	0.53
2	白色	388	260	0.22	0.12	0.59

散到分子筛晶体内,可以保证有机物能及时与 $O_2$ 完全反应,因而不会形成明显的积碳现象。

### 3 结论

(1) 生物质气化稻壳灰经过高温KOH水热反应可以得到一定浓度的硅溶胶,但RHA硅溶胶中含有少量含苯环的大分子有机物和多种无机微量元素,物质组成极为复杂;以该原料合成K-ZSM-5分子筛的难度较大,对有机模板剂的结构导向作用要求较高。

(2) 直接以RHA硅溶胶为原料,采用乙醇类的弱有机模板剂无法合成出K-ZSM-5分子筛晶体;采用TPABr类的强有机模板剂,可以在一定硅铝摩尔比范围内(30~200)合成出晶形较为完备的

K-ZSM-5分子筛晶体。

(3) 由于RHA硅溶胶合成体系较为复杂,在采用低含量TPABr合成K-ZSM-5分子筛时,存在合成体系可调范围比较窄,晶形杂乱且孪晶较多,合成温度较高,合成时间较长等不足。

(4) 以RHA为原料所制备的K-ZSM-5分子筛晶体粒度较大,采用传统的煅烧工艺容易产生积碳,需增加中温热解工艺方能煅烧出纯净的分子筛产品。

(5) 直接以RHA硅溶胶为原料制备ZSM-5类分子筛的工艺简单,不仅有望降低分子筛的生产成本,而且可以有效解决RHA类生物质废弃物的环境污染问题,具有较好的应用前景。

### 参 考 文 献

- 1 Ma Longlong, Wu Chuangzhi. Biomass gasification technology and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003.
- 2 Liu Yan, Guo Yupeng, Zhu Yanchao, et al. A sustainable route for the preparation of activated carbon and silica from rice husk

- ash[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 186(2~3): 1314~1319.
- 3 Panpa W, Jinawath S. Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 90(3~4): 389~394.
  - 4 Wu Chuangzhi, Yin Xiuli, Yuan Zhenghong, et al. The development of bioenergy technology in China[J]. *Energy*, 2010, 35(11): 4445~4450.
  - 5 Wu Chuangzhi, Yin Xiuli, Ma Longlong, et al. Operational characteristics of a 1.2-MW biomass gasification and power generation plant[J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(5): 588~592.
  - 6 Zhou Zhaoqiu, Ma Longlong, Yin Xiuli, et al. Study on biomass circulation and gasification performance in a clapboard-type internal circulating fluidized bed gasifier[J]. *Biotechnology Advances*, 2009, 27(5): 612~615.
  - 7 Wu Chuangzhi, Yin Xiuli, Ma Longlong, et al. Design and operation of a 5.5 MWe biomass integrated gasification combined cycle demonstration plant[J]. *Energy Fuels*, 2008, 22(6): 4259~4264.
  - 8 Li Yuping, Wang Tiejun, Yin Xiuli, et al. Design and operation of integrated pilot-scale dimethyl ether synthesis system via pyrolysis/gasification of corncob[J]. *Fuels*, 2009, 88(11): 2181~2187.
  - 9 Venezia A M, Parola V L, Longo A, et al. Effect of alkali ions on the amorphous to crystalline phase transition of silica[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 161(2): 373~378.
  - 10 Ohman M, Nordin A, Skrifvars B J, et al. Bed agglomeration characteristics during fluidized bed combustion of biomass fuels[J]. *Energy Fuels*, 2000, 14(1): 169~178.
  - 11 Sun Luyi, Gong Kecheng. Silicon-based materials from rice husks and their applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(25): 5861~5877.
  - 12 Chandrasekhar S, Satyanarayana K G, Pramada P N, et al. Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview[J]. *Journal of Materials Science*, 2003, 38(15): 3159~3168.
  - 13 Hou Guihua. Preparation of SiO<sub>2</sub> aerogel by rice husk[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2003, 18(2): 407~412.
  - 14 Metta C, Teerapong N, Paisan K, et al. Synthesis of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash and rice husk ash[J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(15): 1623~1634.
  - 15 Xu Ruren, Pang Wenqin, Yu Jihong. *Molecular sieve and porous materials chemistry*[M]. Beijing: Science Press, 2004.
  - 16 Sang Shiyun, Chang Fuxiang, Liu Zhongmin, et al. Difference of ZSM-5 zeolites synthesized with various templates[J]. *Catalysis Today*, 2004(93~95): 729~734.
  - 17 Zhang Dongsheng, Wang Rijie, Yang Xiaoxia. Application of fractional factorial design to ZSM-5 synthesis using ethanol as template[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2009, 126(1~2): 8~13.
  - 18 Cao Min, Liu Chunyan, Wang Ren, et al. Synthesis of zsm-5 zeolites from ethanol-containing aluminosilicate gels[J]. *Chemistry Online*, 2009, 12: 1097~1103.
  - 19 Lang Lin, Liu Xiufeng, Hu Mingliang, et al. Highly enhanced phenol hydroxylation in [h0h]-oriented fe-zsm-5 membranes[J]. *ChemCatChem*, 2009, 1(4): 472~478.
  - 20 ASTM international, *Standards on DISC*, 2000, 05.
  - 21 Zhou Dong, Zhang Liang, Zhang Shicheng, et al. Hydrothermal liquefaction of macroalgae *enteromorpha prolifera* to bio-oil[J]. *Energy Fuels*, 2010, 24(7): 4054~4061.
  - 22 Hu Bo, Wang Kan, Wu Liheng, et al. Engineering carbon materials from the hydrothermal carbonization process of biomass[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(7): 813~828.
  - 23 Song Tianyou, Xu Ruren, Li Liyun, et al. The templating effect during the formation of zsm-5 type molecular sieve(Ⅱ)-the study of the templating effect of alcohol by high-resolution solid-state<sup>23</sup>na-mas-nmr technique[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 1989, 10(12): 1177~1179.
  - 24 He Weiguang, Chen Jinsheng, Liao Shuwan. The effect of *n*-Alcohols on the synthesis of ZSM-5 zeolites[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyaatseni*, 1991, 30(1): 144~148.
  - 25 Lang Lin, Liu Xiufeng, Jiang Haiyang, et al. Direct evidence of the evolutionary mechanism of zeolite monolayers on the substrate surface in a hydrothermal reaction[J]. *Langmuir*, 2010, 26(8): 5895~5900.