

硝酸胶溶剂对 MCM-22 分子筛催化剂性能的影响

余海清 李建伟* 孙晓岩 李英霞 陈标华

(北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 以硝酸为胶溶剂, 采用挤条成型工艺制备了一系列 MCM-22 分子筛催化剂, 并采用颗粒强度仪、热重天平以及氮吸附脱附-压汞方法等手段对其物理化学性质进行表征, 系统考察了硝酸用量对 MCM-22 分子筛颗粒强度、总酸量和孔道结构等性质的影响。表征结果表明, 分子筛颗粒强度随成型过程中硝酸用量的增加呈现先增大后减小的趋势, 最高颗粒强度对应的硝酸用量质量分数约为 10%; 随硝酸胶溶剂用量的增加, 分子筛总酸量增加, 比表面积逐渐增大, 孔容先增后减。以苯和丙烯烷基化合成异丙苯为模型反应, 分别采用气-液半连续和液-液连续两种操作方式对所制备分子筛的催化性能进行了实验评价。评价结果表明, 当硝酸质量分数小于 20% 时, 分子筛催化剂的活性随成型过程硝酸用量的增加而增加, 当硝酸质量分数为 10% 时, 异丙苯的选择性最大。

关键词: 胶溶剂; MCM-22 分子筛; 硝酸; 挤条成型; 苯; 丙烯

中图分类号: TQ426.68

引言

异丙苯是工业生产苯酚和丙酮的重要中间体, 传统的生产方法中采用 AlCl_3 或固体磷酸-SPA 作催化剂, 存在着严重的污染环境、腐蚀设备、产物收率低和稳定性差等问题。近年来, 在改建或新建的异丙苯生产装置中, 均已采用环境友好的分子筛催化剂, 主要有 Y 型、 β 型、MCM-22 和丝光沸石 4 类^[1-2]。

MCM-22 分子筛具有两种独立的多元环孔道体系, 一种是二维正弦波形, 交叉的十元环孔道, 截面为椭圆形; 另一种是截面为十二元环的大型圆柱型超笼。其独特的孔道结构和酸催化特性使其在烷基芳烃的生产、环境保护、汽油的改质及催化裂化等诸多催化领域均显示出广泛的应用前景^[3]。目前, MCM-22 分子筛催化性能的改进主要集中在分子筛酸性调整等方面, 很少有人从分子筛本身结构特性方面考虑。事实上, 苯与丙烯烷基化属于快速反应, 反应物体扩散速率直接关系到产物生成速率, 而且反应中异丙苯如果不及时扩散出催化剂, 会发生深度的烷基化, 降低目的产物的选择性。然而, 作为工

业粒度的分子筛催化剂不仅具有分子筛本身特性固有的微孔, 还有分子筛粉体成型后形成的介孔和大孔。大孔和介孔提供反应扩散的通道, 微孔主要提供反应的相界面, 如何使三种孔道结构和酸性有机物的耦合匹配成为提高分子筛催化性能的关键。在分子筛粉体本征性能确定的情况下, 催化剂宏观性能的进一步提高在很大程度上取决于粉体成型后催化剂颗粒的结构特性和物理外观。

本文以 MCM-22 分子筛为对象, 考察硝酸作为胶溶剂对成型 MCM-22 分子筛颗粒强度、总酸量和孔道结构等特性的影响, 为 MCM-22 分子筛催化剂成型工艺改进和宏观性能的提高提供基础参考。

1 实验部分

1.1 实验原料

工业苯, 纯度 $\geq 99\%$, 裂解丙烯, 纯度 $\geq 99.7\%$, 燕山石油化工公司; 硝酸, 分析纯, 北京北化精细化学品有限责任公司; MCM-22 分子筛原粉, 抚顺石油化工公司催化剂厂。

1.2 催化剂制备

称取一定量的分子筛原粉(120 目过筛)、粘合剂和田菁粉在混合机中均匀混合, 将混合后粉料与胶溶剂硝酸溶液进行捏合, 充分捏合之后挤出成型, 室温下晾干, 120°C 干燥 3~4 h, 然后在 540°C 下焙烧 6~8 h, 得到直径为 2 mm 的圆柱状 MCM-22 分子筛催化剂颗粒。

收稿日期: 2008-03-03

基金项目: 国家自然科学基金(20576012); 中国石油化工股份有限公司资助项目(X505016)

第一作者: 男, 1983 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: lijw@mail.buct.edu.cn

1.3 催化剂表征

催化剂侧压强度在大连化工研究设计院生产的 DL II 型智能颗粒强度测定仪上完成。每种样品均随机选取 30 个、长 5 mm 左右的颗粒,取其平均值作为该条件下制备的催化剂代表侧压强度。

催化剂的比表面积及孔径分布在美国 Thermo 公司生产的 Sorptomatic1990 型物理吸附仪和 Pascal140 型及 240 型压汞仪上测定。物理吸附仪用于测定催化剂的微孔孔径、比表面积和孔容,压汞仪用于测量催化剂的介孔和大孔孔径分布。

分子筛样品的总酸量测定在北京光学仪器厂生产的 PCT-1A 型热重天平上进行。称取 10 mg 样品放在天平中,通氮气,升温至 250 °C 脱水至恒重后,在 200 °C 下通吡啶至吸附饱和,根据每 g 催化剂吸附的吡啶量,计算催化剂的总酸量。

1.4 催化剂性能评价

以苯和丙烯烷基化合成异丙苯为模型反应,对所制备的分子筛催化剂进行反应性能评价。其中,催化剂的活性评价在半连续玻璃反应器中进行,考察成型过程对催化剂本征反应性能的影响。称取 2.65 g 细粉催化剂(成型颗粒破碎至 120 目)移至反应器中,加入 100 mL 苯。在电磁搅拌下用恒温水浴加热到 74.5 °C,然后连续通入丙烯(100 mL/min),每隔 40 min 取样分析一次,整个实验在 4~5 h 内完成。

催化剂选择性评价实验在不锈钢等温固定床连续流动积分反应器($\Phi 4\text{ mm} \times 240\text{ mm}$)中进行,考察催化剂宏观反应性能(即本征反应性能和粒内扩散性能的综合)。将催化剂颗粒破碎至 20~40 目大小,称取 0.5 g 样品装填于反应器恒温区内,在 N_2 气氛下于 260 °C 活化 4 h,待床层温度降至室温后,程序升温至 170 °C,依次通入苯和丙烯,反应稳定后取样分析。评价条件为:压力 3.0 MPa,反应器入口苯与丙烯物质的量比为 4,丙烯液相空速为 5 h^{-1} 。

评价实验原料和产物组成分析均在北京东西电子技术研究所的 GC4000A 型气相色谱仪上进行,FID 检测器,外标法定量,经实验测定的异丙苯、二异丙苯和三异丙苯相对于苯的校正因子分别为 0.7309、0.5626 和 0.4668。

2 结果与讨论

2.1 硝酸对 MCM-22 分子筛催化剂强度的影响

为了提高催化剂的强度,在成型时通常要加入

少量胶溶剂,酸性胶溶剂能明显提高催化剂强度^[4-5]。为此,采用单因素实验方法考察了硝酸胶溶剂的用量对 MCM-22 分子筛的胶溶性能及侧压强度的影响,结果如图 1 所示。

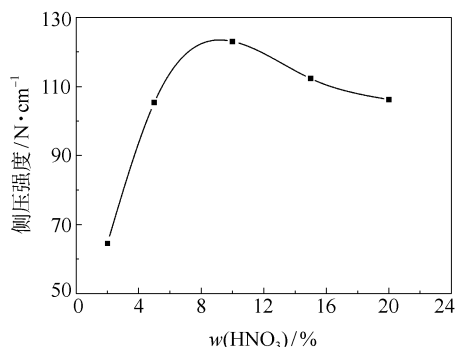


图1 硝酸用量对成型催化剂强度的影响

Fig.1 Effect of varying nitric acid content on mechanical strength of the shaped zeolite

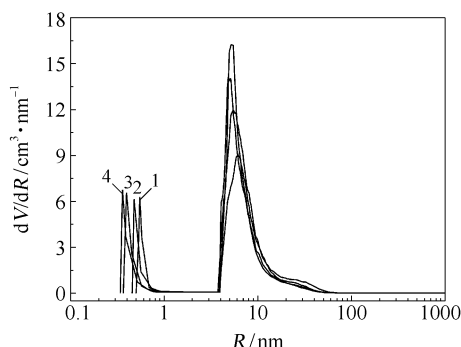
由图 1 可见,成型过程中胶溶剂硝酸用量对成型 MCM-22 分子筛催化剂的侧压强度有显著影响。随硝酸胶溶剂用量的增加,成型 MCM-22 分子筛催化剂的强度呈现先增加后减小的趋势,最大强度对应的硝酸质量分数约为 10%。根据 Jirátoř 等^[6]的观点,胶溶剂的胶溶性能是 Hammett 酸性因子的函数,随着硝酸溶液浓度的增加,氢离子浓度增加引起分子筛的胶溶作用增强,但酸用量不是越高越好,每种胶溶剂都有一个最佳范围。究其原因可能在于:过少的胶溶剂用量会影响催化剂粉体之间的正常胶溶,致使其强度降低;过大的硝酸用量(如大于 10% 的情况)则会使胶溶反应渗透到粉体的内层,使内层粒子结构状态被破坏,催化剂内应力增大,从而使其强度明显降低。采用硝酸做胶溶剂时 MCM-22 分子筛的强度变化趋势和 ZSM-5、 β 分子筛等相似^[7-8],但是最大强度对应的胶溶剂用量不同,这主要和分子筛粉体本身性质有关。因此,对于 MCM-22 分子筛,当采用硝酸为成型胶溶剂时,为了获得较高的催化剂强度,其质量分数应控制在 10% 左右。

2.2 硝酸对 MCM-22 分子筛催化剂孔道结构的影响

胶溶剂不仅可以提高催化剂的强度,而且可以改善催化剂的孔道结构。为考察胶溶剂用量对 MCM-22 分子筛催化剂孔道结构的影响,利用氮吸附仪和压汞仪对不同硝酸胶溶剂用量的成型催化剂的孔道结构进行测试,结果分别示于表 1 和图 2 中。

表 1 硝酸用量对成型催化剂孔容和比表面积的影响
Table 1 Effect of varying nitric acid content on shaped zeolite pore volume and specific surface area

$w(\text{HNO}_3)/\%$	孔容/ $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
5	0.4128	357.93
10	0.4330	363.24
15	0.4001	379.48
20	0.3949	386.52



HNO_3 质量分数: 1—5%; 2—10%; 3—15%; 4—20%

图 2 硝酸用量对成型催化剂孔径分布的影响

Fig. 2 Effect of varying nitric acid content on pore size distribution of the shaped zeolite

由表 1 可以看出,随着硝酸用量的增加,分子筛催化剂的比表面积逐渐增大,而孔容则呈现先增大后减小的趋势。从图 2 催化剂的孔径分布曲线也可以看出,随着硝酸用量的增加,孔半径分布在 0.1~1 nm 的孔隙逐渐增多且孔径变小,催化剂微孔最可几孔径从 0.55 nm 减小至 0.36 nm,尤其当硝酸质量分数超过 10% 时变化更为明显;随硝酸用量的增加,孔半径分布在 1~10 nm 和 10 nm 以上的孔隙逐渐减少,介孔和大孔明显减少,但孔径大小变化不明显。

出现上述实验结果可能是随着胶溶剂硝酸浓度的增加,氢离子浓度增加引起分子筛的胶溶反应增强,粉体分子之间的结合更紧密,较多的胶溶剂分子进入 MCM-22 分子筛粒子之间,使得催化剂颗粒间的孔隙开始变小,由于胶溶反应渗透到分子筛粒子的深层,粒子的堆积状态遭到破坏,而且由于硝酸的脱铝作用使得出现大量铝空位并造成分子筛结构网络中的断点出现^[9],最终使结构单元遭到“破坏”,使得一部分小孔相互联通,形成介孔,脱铝达到一定程度必然形成一部分大孔,孔容增大。但是随着酸用量的继续增加,脱铝的进行并增强可能使得一部

分难以被 N_2 测得的孔笼的孔口扩大变得能被测出,同时分子筛的脱铝过程也是其部分结构重新晶化的过程,使得一部分悬挂键重新架键成桥,造成原来的一个较大孔变成几个孔,从而使微孔数量增加,大孔和介孔开始变少,这使得催化剂的孔容开始减小,但就比表面积而言,微孔的贡献起主要作用,所以催化剂的比表面积继续增多。

2.3 硝酸对 MCM-22 分子筛催化剂酸量的影响

利用热重天平对所制备的成型催化剂总酸量进行表征,考察了因硝酸用量的不同所引起的催化剂总酸量变化,结果见表 2。可以看出,分子筛催化剂的总酸量随着成型时硝酸用量的增加而增加。这可能是由于酸碱性处理可使分子筛骨架脱铝,伴有大量的骨架外铝生成,随着硝酸用量的增加,从骨架上脱出的铝生成大量具有 L 酸性质的骨架三配位铝和非骨架铝,从而生成骨架外酸中心,使得催化剂的总酸中心增多,酸量增加^[10-11]。

表 2 硝酸用量对成型催化剂总酸量的影响

Table 2 Effect of varying nitric acid peptizator content on the total varying acidity of the shaped zeolite

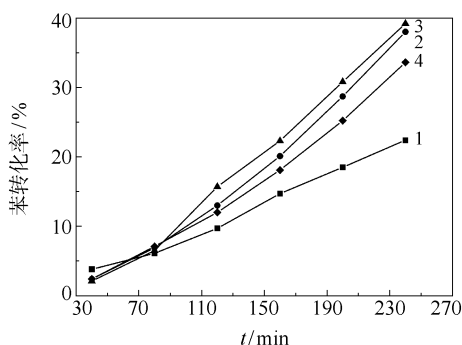
$w(\text{HNO}_3)/\%$	总酸量/ $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
5	0.67
10	0.75
15	0.78
20	0.80

2.4 硝酸对 MCM-22 分子筛催化性能的影响

2.4.1 硝酸对 MCM-22 分子筛活性的影响

利用苯和丙烯烷基化反应合成异丙苯为模型反应和采用半连续式反应装置对催化剂的活性进行了评价,藉以考察硝酸胶溶剂对 MCM-22 分子筛催化性能的影响,结果如图 3 所示。

从图 3 中的催化剂活性评价结果可以看出,随着硝酸用量的增加,苯的转化率先增加后减小,即催化剂的活性呈先增加后减小的趋势。当硝酸用量在 5%~15% 时,随着硝酸用量的增加,催化剂的总酸量增加,苯的转化率增加,但如果硝酸用量过大超过一定范围(如为 20%)时,苯的转化率却有所降低。这可能是随着硝酸用量的增加,由于酸性氢离子的影响,催化剂表面的有效的活性中心增多;当硝酸用量继续增加并超过一定范围,尽管催化剂的微孔增多且比表面积增大,但可能由于内层粒子结构状态遭到破坏,有效活性中心有所减少,以致催化剂的活



HNO₃ 质量分数: 1—5%; 2—10%; 3—15%; 4—20%

图 3 硝酸用量对成型催化剂活性的影响

Fig. 3 Effect of varying nitric acid content on the activity of the shaped zeolite

性降低。可见,当硝酸用量不能过大时,总酸量大的催化剂样品,其活性也越大。因此,成型过程中在一定范围内调配硝酸的用量,可以在某种程度上实现分子筛催化剂活性的控制和提高。

2.4.2 硝酸对异丙苯选择性的影响

采用连续流动反应装置考察了不同硝酸用量所制备的催化剂在苯和丙烯烷基化反应中对目的产物异丙苯选择性的影响,结果如表 3 所示。

表 3 硝酸用量对苯与丙烯烷基化性能的影响

Table 3 Effect of varying nitric acid content on performance in alkylation of benzene with propylene

$w(\text{HNO}_3)/\%$	丙烯转化率/%	选择性/%		
		异丙苯	二异丙苯	三异丙苯
5	>99.9	89.01	10.39	0.60
10	>99.9	89.54	10.02	0.44
15	>99.9	88.87	10.48	0.65
20	>99.9	88.67	10.76	0.57

由表 3 可以看出,丙烯的转化率均能达到 99.9% 以上,目的产物异丙苯的选择性随成型时硝酸用量的增加呈现先增加后减小的趋势,但增加和降低的幅度不是非常显著,当硝酸用量 10% 时最大。这一方面可能和硝酸对分子筛产生的脱铝作用有关,脱铝作用使硅铝比增大,对于苯和丙烯烷基化生成异丙苯来说,异丙苯的选择性具有一个相对应的最佳硅铝比;另一方面,由于成型后的工业粒度分子筛催化剂三种孔道分布,即提供反应的相界面微孔,以及提供反应扩散的通道的介孔和大孔。当硝酸从 5% 增至 10% 时,随着粉体分子之间的结合更

加紧密,催化剂的比表面积增大,微孔逐渐增多,在这一范围内所制备的催化剂具有相匹配的孔结构分布,反应产物能很快从反应区扩散出来,避免了进一步发生深度烷基化反应生成丙烯齐聚物和多异丙苯等副产物,尤其当硝酸质量分数为 10% 时,这种匹配达到最佳,目的产物异丙苯的选择性最大,二异丙苯和三异丙苯选择性最低。但随着硝酸用量的继续增多,微孔增多,比表面积增多,而介孔和大孔有所减少,这使得一部分催化剂的孔道不能保证反应产物和过量反应物能扩散出来后并迅速离开反应区,此时部分孔道结构已经不能有机耦合匹配来提高分子筛催化性能,从而使生产的目的产物减少,但减少的幅度不大。

此外出现上述结果可能还和分子筛的酸性变化有关^[12],随着硝酸用量的变化引起了氢离子浓度发生变化,从而使催化剂孔道表面酸强度分布和酸中心数发生改变。可见,通过控制硝酸的用量可以得到有利于目的产物生成的催化剂孔道结构和酸性,从而提高催化剂的性能。但是如何控制不同酸中心在催化剂三种孔道中按照适宜的要求去分布,还需进一步分析和研究。

3 结论

(1) 胶溶剂的用量对 MCM-22 分子筛的成型催化剂颗粒的侧压强度具有显著影响,最高侧压强度对应的硝酸用量质量分数约为 10%。

(2) 硝酸对 MCM-22 分子筛的成型催化剂颗粒的孔道结构影响比较明显,随硝酸用量的增加,催化剂的比表面积逐渐增大,孔径则呈现先增大后减小的趋势。

(3) 成型催化剂总酸量随硝酸用量的增加而增加,当硝酸质量分数不高于 20% 时,催化剂活性随硝酸用量的增加而增加,变化趋势和总酸量相同;硝酸用量对异丙苯的选择性的影响不十分显著,当硝酸为 10% 时最大。

参考文献:

- [1] Perego C, Inghallina P. Recent advances in the industrial alkylation of aromatics: new catalysts and new processes [J]. *Catalysis Today*, 2002, 73(1-2): 3-22.
- [2] 吴通好, 许宁. MCM-22 族分子筛的结构及催化性能 [J]. *化学通报*, 2004, 67: 1-21.
- [3] Corma A. From microporous to mesoporous molecular

- sieve materials and their use in catalysis[J]. Chemical Reviews, 1997, 97(6): 2373–2419.
- [4] 朱洪法. 催化剂成型[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992: 39–55.
- [5] 张庆华. 成型条件对 β 分子筛催化剂宏观性能的影响[D]. 北京: 北京化工大学化学工程学院, 2005.
- [6] JirátoVá K, Janáček L. Effect of peptizing on the physical and chemical properties of extruded alumina[J]. International Chemical Engineering, 1983, 23(1): 167–174.
- [7] 魏秀萍, 李军, 崔凤霞, 等. 影响沸石分子筛催化剂强度因素的探讨[J]. 精细石油化工, 2000, 17(4): 36–38.
- [8] 李建伟, 张庆华, 李英霞, 等. 醋酸胶溶剂对 H β 分子筛催化剂性能的影响[J]. 化学反应工程与工艺, 2005, 21(2): 162–165.
- [9] 刘欣梅, 阎子峰. 柠檬酸对 USY 分子筛的化学改性研究[J]. 化学学报, 2000, 58(8): 1009–1014.
- [10] Maache M, Janin A, Lavalley J C, et al. Acidity of zeolite beta dealuminated by acid leaching: An FTIR study using different probe molecules (pyridine, carbon monoxide)[J]. Zeolites, 1993, 13(6): 419–426.
- [11] 余少兵, 李永红, 陈洪钊. 改性对 β 分子筛酸性的影响[J]. 化工学报, 2004, 55(6): 913–918.
- [12] 李英霞, 陈标华, 孟伟娟, 等. MCM-22 沸石的孔结构和酸分布特性对苯与丙烯烷基化反应产物分布的影响[J]. 催化学报, 2003, 24(7): 494–498.

Effect of nitric acid peptizator on the performance of a MCM-22 zeolite catalyst

YU HaiQing LI JianWei SUN XiaoYan LI YingXia CHEN BiaoHua

(The State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A series of MCM-22 zeolite catalyst samples have been prepared with nitric acid as peptizator using an extrusion molding method. The zeolites were characterized by means of particle strength tests, TG-DTA, N₂ adsorption-desorption measurements, and mercury intrusion porosimetry. The effects of varying the amount of the peptizator on the physical properties of MCM-22 catalyst were investigated. The results showed that with increasing nitric acid dosage, the mechanical strength of the zeolite catalyst increased at first and then decreased, with the maximum catalyst strength being obtained at a dosage of 10 mass percent nitric acid. The specific surface area and total acid were enhanced by adding the appropriate amount of nitric acid. Taking the alkylation of benzene with propylene as a model reaction, the catalytic performances of the MCM-22 zeolite catalysts prepared in this work were evaluated by means of a semi-continuous gas-liquid reactor and a liquid-liquid continuous reactor. The experimental results showed that when the nitric acid dosage was less than 20 mass percent, the activity of MCM-22 zeolite increased with increasing nitric acid dosage. The selectivity to cumene reached a maximum value when the nitric acid dosage was 10 mass percent.

Key words: peptizator; MCM-22 zeolite; nitric acid; extrusion molding; benzene; propylene