

微撞击流制备多级孔 ZSM-5 分子筛及催化应用

武晓利, 祁贵生*, 成尚元

(中北大学超重力化工过程山西省重点实验室, 山西省超重力化工工程技术研究中心, 山西太原 030051)

摘要:通过微撞击流反应器(MISR)结合加盐晶种法制备多级孔 ZSM-5 分子筛,探索硅胶流量、含晶种的铝源混合液流量、循环时间以及晶化时间对多级孔 ZSM-5 分子筛粒径大小和孔径结构的影响规律。并与传统方法合成的多级孔 ZSM-5 分子筛作为催化剂应用于甲苯与氯化苄烷基化反应中,从催化活性、选择性以及反应温度 3 方面进行对比。结果表明,利用微撞击流强化混合过程制备多级孔 ZSM-5 分子筛的最佳操作条件为:硅胶流量为 40 mL/min,含晶种的铝源混合液流量为 20 L/h,循环时间为 5 min,晶化时间为 6 h。在甲苯与氯化苄烷基化反应中对比发现,氯化苄的转化率都随着温度的增大而增大,但微撞击流反应器合成的多级孔 ZSM-5 分子筛的催化活性、选择性优于使用磁力搅拌器合成的多级孔 ZSM-5 分子筛。

关键词:微撞击流;ZSM-5;分子筛;催化

中图分类号:TQ031

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)02-0153-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.036

Preparation of hierarchical pore ZSM-5 molecular sieves by micro-impinging stream reactor and catalytic applications

WU Xiao-li, QI Gui-sheng*, CHENG Shang-yuan

(Shanxi Provincial Key Laboratory of Hige-oriented Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Hierarchical pore ZSM-5 molecular sieves are prepared by salt-added crystal seed induced route in a micro-impinging stream reactor (MISR). The effects of colloidal silica flow rate, flow rate of crystal seed-containing sodium aluminate mixture, cycle time and crystallization time on the particle and pore sizes of ZSM-5 molecular sieves are investigated. The prepared ZSM-5 molecular sieves are compared with its same kind catalysts synthesized by traditional method in the aspects of catalytic activity, selectivity and reaction temperature through their applications in the benzylation of toluene by benzyl chloride. The optimal operating parameters for synthesis of hierarchical pore ZSM-5 molecular sieves by micro-impinging stream strengthened mixing process are obtained as follows: 40 mL·min⁻¹ for the flow rate of colloidal silica, 20 L·h⁻¹ for the flow rate of crystal seed-containing sodium aluminate mixture, 5 min for the cycle time and 6 h for the time of crystallization. The experimental results of the benzylation of toluene by benzyl chloride show that the conversion of benzyl chloride increases with temperature, and the catalytic activity and selectivity of the hierarchical pore ZSM-5 molecular sieves prepared by MISR is better than that of the ones prepared by traditional method.

Key words: micro-impinging stream; ZSM-5; molecular sieves; catalytic

苯基甲苯油具有良好的热稳定性、抗氧化性等特性,广泛应用于高温导热油和新型电力电容器^[1-4]。其来源于甲苯和氯化苄的傅克烷基化反应。传统的傅克烷基化反应中使用的催化剂存在再生后处理困难、腐蚀设备等弊端^[5-6]。多级孔 ZSM-5 分子筛因具有较好的酸性和扩散性,受到广泛关注^[7-9]。在制备多级孔 ZSM-5 分子筛的方法中,加盐晶种法具有低能耗、环保等优点,但传统反应器存在微观混合效率低、晶化时间长等问题。

微撞击流反应器(Microimpinging Stream Reactor, MISR)是一种适用于液-液混合过程强化的新型设备,已成功地应用于多种纳米粉体的制备^[10-11]。笔者采用 MISR 强化水热合成多级孔

ZSM-5 分子筛,考察不同操作参数对产物的影响,并与传统水热合成的多级孔 ZSM-5 分子筛进行比较。

1 实验

1.1 实验方法

1.1.1 晶种的制备

晶种的合成采用静态水热合成法,在 100 mL 不锈钢水热合成釜中进行。按照摩尔比 $n(\text{TPAOH}) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{SiO}_2) : n(\text{H}_2\text{O}) : (n(\text{EtO})) = 4.4 : 0.1 : 25 : 756 : 100$ 将四丙基氢氧化铵(TPAOH, 25%)、氢氧化钠、正硅酸乙酯(均为分析纯)和去离子水混合均匀后,于水热合成釜中 100℃ 下晶化 3d^[12]。经洗涤、

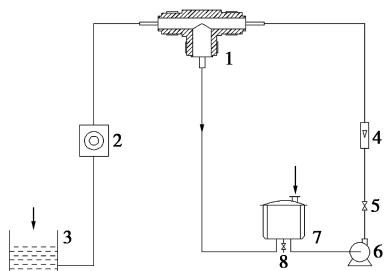
收稿日期:2017-07-07

作者简介:武晓利(1990-),女,硕士生,研究方向为超重力过程强化技术,wxlzbdx@163.com;祁贵生(1974-),男,博士,教授,研究方向为超重力化工过程强化技术,通讯联系人,0351-3921986,zbdxqgs@126.com。

干燥得到粉末状多级孔 ZSM-5 分子筛晶种。

1.1.2 钠型多级孔 ZSM-5 分子筛的制备

钠型多级孔 ZSM-5 分子筛制备的实验装置如图 1 所示。按 $n(\text{SiO}_2) : n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{Na}_2\text{O}) : n(\text{KF}) : n(\text{TPABr}) : n(\text{H}_2\text{O}) = 400 : 1 : 60 : 120 : 40 : 20\ 000$ 分别配好硅胶溶液和铝源混合液(硫酸铝、氢氧化钠、四丙基溴化铵、去离子水,并加入硅总质量分数为 7% 的上述晶种)^[13],将硅胶溶液加到储液槽中,铝源混合液加入到循环槽中,二者在 MISR 反应器中撞击混合,随后反应混合液流出并返回循环槽中进行循环,一段时间后,从排料阀中排出反应液至水热合成釜。室温陈化 3 h 后在 180℃ 下晶化 6 h,后经洗涤、干燥、煅烧得到钠型分子筛。传统工艺合成钠型多级孔 ZSM-5 分子筛按文献[12]中所述的方法制备。



1—MISR; 2—恒流泵; 3, 7—储液槽; 4—液体流量计; 5—阀门; 6—离心泵; 8—排料阀

图 1 实验装置示意图

1.1.3 氢型多级孔 ZSM-5 分子筛的制备

钠型多级孔 ZSM-5 分子筛用 1.0 mol/L 硝酸铵溶液在 60℃ 下进行 3 次离子交换,每次进行 2 h。后经干燥、煅烧得氢型多级孔 ZSM-5 分子筛,备用^[14]。

1.1.4 催化剂的表征

XRD 表征利用德国 Bruker 公司生产的 D8 Advance 25 型 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 靶射线,扫描范围 $2\theta = 5 \sim 40^\circ$; 利用日本 JEOL 公司生产的 JEM-6490LV 型扫描电子显微镜观测产物形貌, DT-90 型纳米粒度仪分析粒径分布; 利用美国 Micromeritics 公司生产的 TriStar II 3020 型全自动比表面及孔隙分析仪测定样品的结构属性。

1.1.5 催化剂的评价

氢型多级孔 ZSM-5 分子筛在 500℃ 下通空气活化 5 h。向 100 mL 的三口烧瓶中加入 0.15 g 活化的分子筛及 22.632 g 甲苯,整个装置通氮气保护,加热搅拌,当达到反应温度时滴加氯化苄,并记为初始反应时间,反应 10 h,间隔取样,并用气相色

谱质谱仪进行分析。计算氯化苄的转化率:

$$\text{氯化苄转化率} = (\text{消耗氯化苄的物质的量} / \text{总氯化苄的物质的量}) \times 100\%$$

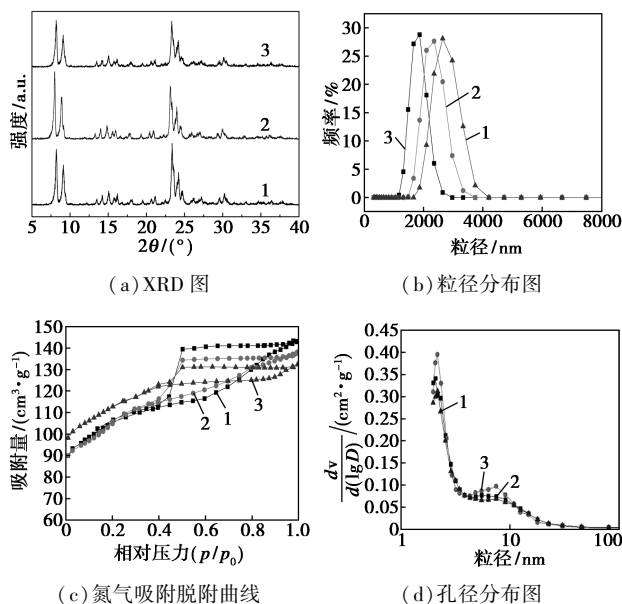
使用后的分子筛经过离心洗涤、干燥,重复上述反应,考察其重复使用性。

2 结果与讨论

2.1 MISR 合成多级孔 ZSM-5 分子筛的影响因素

2.1.1 硅胶流量的影响

控制铝源混合液流量为 20 L/h,调节硅胶流量为 20~40 mL/min,循环 5 min,所得样品的 XRD 图、粒径分布图和氮气吸附脱附曲线及孔径分布图如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,不同硅胶流量下所得样品均在 2θ 为 7.86、8.86、23.15° 和 23.90° 处有明显的特征衍射峰,分别对应 ZSM-5 分子筛(101)、(200)、(501)和(303)晶面^[15],具有典型的 MFI 骨架结构。由图 2(b)可以看出,随着硅胶流量的增大,峰值粒径减小。当硅胶流量为 40 mL/min 时,粒径分布最窄且峰值粒径最小。硅胶流量增大,使其与含晶种的铝源混合液撞击程度加剧,在 MISR 的腔室内混合液破碎为更小的液滴从而促进混合过程,利于分子筛均匀生长。由图 2(c)可以看出,不同硅胶流量下所得样品的氮气吸附脱附曲线均属于朗格缪尔 IV 型曲线,在相对压力 p/p_0 为 0.4~0.9 之间存在 1 个 H2 型迟滞环。由图 2(d)可以看出,样



1—20 mL/min; 2—30 mL/min; 3—40 mL/min

图 2 不同 MISR 硅胶流量下样品的 XRD 图、粒径分布图和氮气吸附脱附曲线及孔径分布图

品具有一定的介孔,且当硅胶流量为 40 mL/min 时,迟滞环中脱附和吸附分支之间的吸附量差值最大(30 cm³/g),介孔数量较多。

2.1.2 铝源混合液流量的影响

在硅胶液流量为 40 mL/min,调节铝源混合液流量为 20~40 L/h,循环 5 min,所得样品的 XRD 图、粒径分布图和氮气吸附脱附曲线及孔径分布图如图 3 所示。由图 3(b)、图 3(c)可以看出,当铝源混合液流量为 40 L/h 时,粒度分布较宽,迟滞环最小,表明铝源混合液流量的增大导致介孔数量减少。因为介孔是晶化过程中大量盐和碱从凝胶中脱除而得,而铝源混合液流量增大使液体微元体积相对增大,与硅胶液滴聚并混合效果变差,致使各组分布不均匀,影响脱离效果。因此,适宜的铝源混合液流量为 20 L/h。

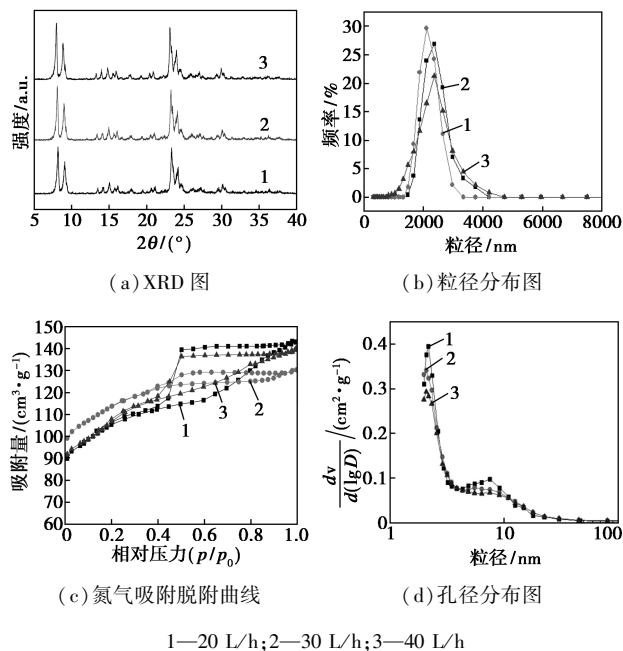


图 3 不同铝源混合液流量下样品的 XRD 图、粒径分布图和氮气吸附脱附曲线及孔径分布图

2.1.3 循环时间的影响

在硅胶流量为 40 mL/min,含晶种的铝源混合液流量为 20 L/h 的条件下,考察循环时间的影响,如图 4 所示。由图 4 可以看出,循环时间为 5 min 与循环时间为 10 min 时的迟滞环变化不明显,但相较于不循环时的迟滞环略大,说明循环时间对所得产物的介孔结构有一定影响。在 MISR 中,液体微元发生分散、聚并混合,循环时间的增加,使液体微元能够在有限的空间内实现多次混合,当液体微元均匀混合后,增加循环时间对介孔结构的影响减小。

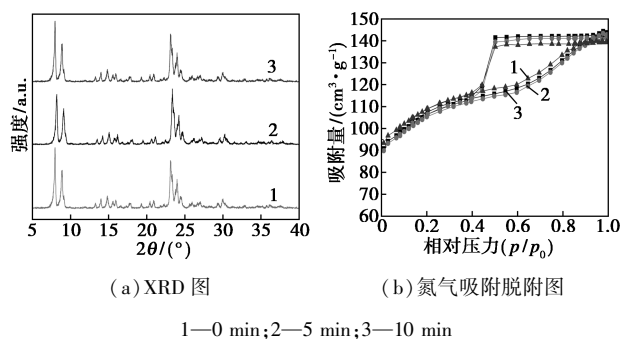


图 4 不同循环时间所得样品的 XRD 图和氮气吸附脱附曲线

2.1.4 晶化时间的影响

利用 MISR 制备多级孔 ZSM-5 分子筛前驱体,考察晶化时间对分子筛结晶度的影响,结果如图 5 和表 1 所示。由图 5 并结合表 1 可以看出,分子筛的结晶度随着晶化时间的增加而增加,晶化 6 h 时,结晶度已达到 110%,因此,适宜的晶化时间为 6 h。

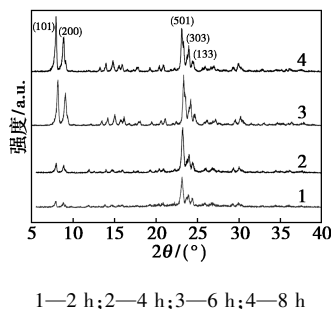


图 5 不同晶化时间所制备的样品的 XRD 图

表 1 不同晶化时间制备样品的相对结晶度

晶化时间/h	2	4	6	8
相对结晶度/%	65	87	110	107

MISR 合成多级孔 ZSM-5 分子筛的最佳工艺条件:硅胶流量为 40 mL/min,铝源混合液流量为 20 L/h,循环 5 min,晶化时间为 6 h。在此工艺条件下所得分子筛的 SEM 图如图 6 所示。该分子筛为类球形结构,表面粗糙不平,粒径约为 2 μm,粒度分布较均一。

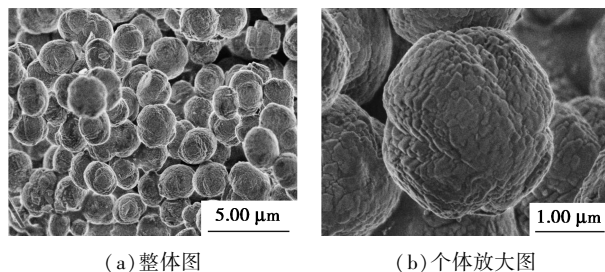
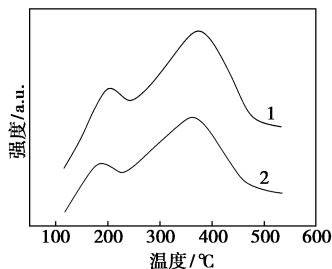


图 6 最佳工艺条件所得样品的 SEM 图

2.2 与传统方法对比

2.2.1 酸性比较

不同混合方式合成的多级孔 ZSM-5 分子筛的 NH₃-TPD 谱图如图 7 所示。由图 7 可以看出,2 种样品曲线具有相似的形状,存在 2 个典型的脱附峰,弱酸脱附峰位于 200℃,较强酸性脱附峰位于 380℃。经 MISR 反应器强化合成的分子筛的弱酸脱附峰略微向高温方向移动,且酸量有所增加,表明微观混合效果的提高有利于多级孔 ZSM-5 分子筛的弱酸性中心增多。

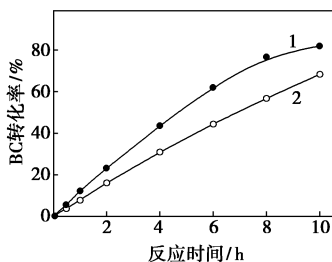


1—MISR;2—磁力搅拌

图 7 不同混合方式合成样品的 NH₃-TPD 谱图

2.2.2 催化活性比较

反应温度为 373 K 时,不同混合方式合成多级孔 ZSM-5 分子筛催化剂上甲苯与氯化苄烷基化反应的催化活性如图 8 所示。由图 8 可以看出,2 种混合方式合成的分子筛上氯化苄转化率均随反应时间的增加而提高,反应 10 h 后,经 MISR 合成的多级孔 ZSM-5 分子筛转化率可达 87.1%,较普通磁力搅拌器混合合成的多级孔 ZSM-5 分子筛的氯化苄转化率提高 1.23 倍。因为微观混合性能的提高,使体系中各组分分布均匀,晶种溶解再结晶产生的介孔能遍布整个分子筛, S_{EXT} 和 V_{meso} 增大,更多的活性位点暴露,导致其催化活性增大。



1—MISR;2—磁力搅拌

图 8 不同混合方式合成的样品在甲苯与氯化苄烷基化反应中的催化活性

2.2.3 选择性比较

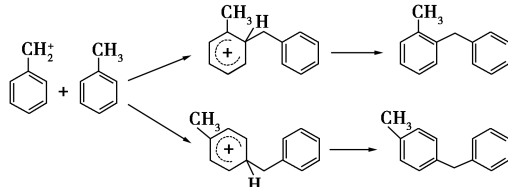
甲苯与氯化苄烷基化反应是典型的酸催化反

应,其反应历程如下。

(1)氯化苄吸附在催化剂表面活性位上并被极化为带正电的亲电试剂苄基碳正离子(C₆H₅CH₂⁺):



(2)该苄基碳正离子进攻苯环,使苯环碳上的氢原子被苄基取代,得到一苄基甲苯:



一苄基甲苯进一步与氯化苄反应生成二苄基甲苯。本实验中,甲苯与氯化苄的摩尔比为 3:2,甲苯过量,抑制了一苄基甲苯与氯化苄的后续反应,不会生成二苄基甲苯。一苄基甲苯的同分异构体的选择性分析如表 2 所示。将在 MISR 和磁力搅拌器中合成的多级孔 ZSM-5 分子筛进行比较,2 种方式合成的分子筛上一苄基甲苯异构体的产率增加,选择性相近,且 2 种同分异构体的选择性比值与以 FeCl₃ 为催化剂时的选择性比值近似。当催化剂为 FeCl₃ 时,反应没有选择性,由多级孔 ZSM-5 分子筛的结构特点可知,该反应在多级孔 ZSM-5 分子筛上不受扩散和空间位阻的限制,可以发生在分子筛的晶粒和介孔的外表面。引入介孔克服了大分子扩散限制及空间位阻效应,提高了活性位的有效利用率,还减缓了孔道堵塞,延长使用寿命,使得多级孔 ZSM-5 分子筛在芳香烃烷基化这类大分子的反应中表现出良好的应用潜能。

表 2 一苄基甲苯异构体的选择性

不同混合方式	反应时间/h	选择性/%		
		<i>o</i> -MBT	<i>m</i> -MBT	<i>p</i> -MBT
磁力搅拌器	8	31.3	4.7	41.8
MISR	8	34.3	4.9	43.3

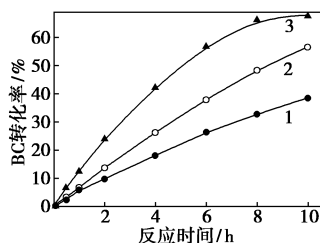
2.2.4 反应温度的影响

反应温度对不同混合方式合成的样品上甲苯与氯化苄烷基化反应催化活性的影响如图 9 所示。由图 9 可以看出,催化剂的活性随着反应温度的升高而升高,且不同反应温度下的氯化苄转化率随反应时间的变化符合准一级动力学方程:

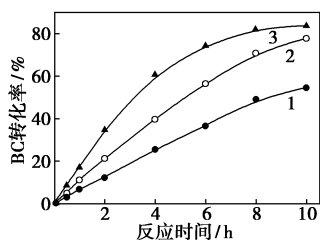
$$\ln[1/(1-x)] = k_a(t-t_0)$$

其中: k_a 为反应速率常数, t₀ 为反应初始时间, t 是

反应时间, x 为氯化苳的转化率。计算得到的反应速率常数数值如表 3 所示。经 MISR 合成的多级孔 ZSM-5 分子筛催化烷基化反应中, 反应温度从 363 K 升高到 383 K 时, 反应速率常数由 $7.01 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ 增加到 $12.82 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$, 近 1.83 倍。



(a) 磁力搅拌器



(b) MISR

1—363K; 2—373K; 3—383K

图 9 反应温度对不同混合方式合成的样品上甲苯与氯化苳烷基化反应催化活性的影响

表 3 不同混合方式合成的样品在不同温度下甲苯与氯化苳烷基化反应的反应速率常数

反应温度/K	$k_a / (\times 10^{-4} \text{ min}^{-1})$	
	磁力搅拌器	MISR
363	4.85	7.01
373	7.78	11.17
383	10.45	12.82

3 结论

利用微撞击流反应器(MISR)结合加盐晶种法, 强化反应物混合过程, 合成多级孔 ZSM-5 分子筛, 并将其应用于甲苯与氯化苳烷基化反应, 考察其催化性能, 得到以下结论:

(1) MISR 强化水热合成多级孔 ZSM-5 分子筛的最佳操作条件为: 硅胶流量为 40 mL/min, 含晶种的铝源混合液流量为 20 L/h, 循环时间为 5 min, 晶化时间为 6 h。此条件下所制得的多级孔 ZSM-5 分子筛粒径分布均一, 类球状, 表面粗糙, 粒径约为 2 μm 。

(2) 随着反应温度的增高, 氯化苳的转化率增大。

(3) 微观混合效率的提高有利于多级孔 ZSM-5 分子筛介孔生成, 使其催化活性增加, 但介孔的引入使产物的选择性不受孔道择形性影响。

参考文献

- [1] 李兆林, 陈松, 刘军. 电力电容器用苳基甲苯油性能研究[J]. 电力电容器, 2007, 24(8): 47-52.
- [2] 周存和. 从电容器油的分子结构看性能[J]. 电力电容器, 2005, 2: 38-47.
- [3] 陈声宗, 陈树芸, 张正奇, 等. 二(二甲苯基)甲烷合成工艺研究[J]. 精细化工, 1998, 15: 34-36.
- [4] 陈树芸, 胡艾希. 二苯基乙烷的合成及高性能电容器油的配制[J]. 湖南大学学报, 2007, 34(2): 67-69.
- [5] 陈声宗, 李文生, 郭玉良, 等. 500 t/a 二苳基甲苯生产装置的技术经济分析[J]. 现代化工, 2000, 20(12): 41-43.
- [6] 宁涛, 赵海明, 鲁奇林. HZSM-5 催化合成苳基甲苯的研究[J]. 化学工业与工程技术, 2009, 30(2): 19-22.
- [7] Kaarsholm M, Rafii B, Joensen F, *et al.* Kinetic modeling of methanol-to-olefin reaction over ZSM-5 in fluid bed[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(1): 29-38.
- [8] Stian Svell, Finn Joensen, Jesper Nerlov, *et al.* Conversion of methanol into hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5; Ethene formation is mechanistically separated from the formation of higher alkenes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(46): 14770-14771.
- [9] Haw J F, Song W, Marcus D M, *et al.* The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis[J]. Accounts of Chemical Research, 2003, 36(5): 317-326.
- [10] 李友凤, 叶红齐, 韩凯, 等. 混合过程强化及其设备的研究进展[J]. 化工进展, 2010, 29(4): 593-599.
- [11] 刘志伟. 微撞击流反应器过程强化机理与应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [12] Hu Z, Zhang H, Wang L, *et al.* Highly stable boron-modified hierarchical nanocrystalline ZSM-5 zeolite for the methanol to propylene reaction[J]. Catalysis Science & Technology, 2014, 4(9): 2891-2895.
- [13] 成尚元, 刘有智, 祁贵生. 超重力技术制备多级孔 ZSM-5 分子筛[J]. 化工进展, 2017, 36(2): 588-594.
- [14] Zhang H B, Ma Y C, Song K S, *et al.* Nano-crystallite oriented self-assembled ZSM-5 zeolite and its LDPE cracking properties: Effects of accessibility and strength of acid sites[J]. Journal of Catalysis, 2013, 302: 115-125.
- [15] 姜健准, 张明森, 柯丽, 等. 超细 ZSM-5 分子筛的制备及其形貌表征[J]. 化工进展, 2012, 31(9): 1980-1984. ■