

微-介孔复合材料的工业放大

秦波, 张晓萍, 柳伟, 杜艳泽

(中国石化抚顺石油化工研究院, 辽宁抚顺 113001)

摘要:考察了采用溶胶-凝胶化学合成法制备微-介复合材料的制备条件对复合材料制备的影响。采用 XRD、SEM 以及 N_2 物理吸附-脱附等表征手段对复合材料进行了表征。结果表明, 在加入异丙醇的情况下, 采用超声震荡和机械搅拌的混合方式均可以很好地制备壳层均匀的微-介孔复合材料; 而在没有异丙醇时, 采用两种混合方式制备的微-介孔复合材料的表面比较粗糙, 而且壳层结构参数也不相同。在优化了实验室制备条件的基础上, 对微-介孔复合材料进行了工业放大。结果表明, 采用优化的制备条件制备的微-介孔复合材料完全满足指标要求, 并且制备过程重复性好。

关键词:核壳结构; 微-介孔; 制备; 表征; 工业放大
中图分类号: TQ426.6 文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)05-0147-03

Industrial amplification of micro- and mesoporous composite materials

QIN Bo, ZHANG Xiao-ping, LIU Wei, DU Yan-ze

(Fushun Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, SINOPEC, Fushun 113001, China)

Abstract: The preparation of composite materials with sol-gel chemical synthesis method is investigated. The obtained products are characterized by XRD, SEM and N_2 adsorption-desorption techniques. The result indicates that micro- and mesoporous composite materials can be prepared using ultrasonic oscillations and mechanical stirring mixing method in presence of isopropyl alcohol. However, in the absence of isopropyl alcohol, different mix styles result in distinguishing shell structure. On the base of optimized conditions, micro- and mesoporous composite materials are prepared in industrial scale. The result suggests that the product can meet the requirement of index, and the synthesis process has good repeatability.

Key words: core-shell structure; micro- and mesoporous; preparation; industrial amplification

具有核壳结构的微-介孔复合材料以其独特的多级孔道结构和适宜的酸性在石油加工领域具有广阔的应用前景^[1-4]。Hibino 等^[5]、Kim 等^[6]利用有机硅源进行气相沉积, 实现了对 ZSM-5 分子筛的外表面修饰。ZSM-5 分子筛表面沉积的 SiO_2 壳层对其外表面的酸中心进行了覆盖, 使其无法发挥催化作用, 减少了副反应的发生。分子筛外表面的酸性中心在催化反应过程往往发生大量的副反应, 影响目的产物的选择性。分子筛的 SiO_2 壳层结构可以大大提高目的产物的选择性, 而且还可以抑制分子筛表面积碳, 防止孔口被堵塞。

此外, Ian 等^[7]采用正硅酸乙酯水解法的功能材料表明, 随着二氧化硅包覆次数的增加, 复合粒子中二氧化硅含量增加, 耐酸性能不断增强。赵东元等^[8-9]制备的微孔分子筛/介孔二氧化硅复合材料在重油、渣油催化裂化方面具有优良的应用前景。

文献[10-11]分别介绍了以 Y 型分子筛和 ZSM-5 分子筛为核制备具有核壳结构微-介孔复合材料。但是目前超声震荡的方式在微-介复合材料放大过程中无法实现, 对此本文中对具有核壳结构的微-介孔复合材料进行了进一步的研究, 并利用优化后的制备条件对微-介孔复合材料进行了工业放大。

1 实验部分

1.1 实验原料

十六烷基三甲基溴化铵(分析纯, 天津市光复精细化工研究所); 异丙醇(分析纯, 天津福晨化学试剂厂); 正硅酸乙酯(分析纯, 天津福晨化学试剂厂); 氨水(分析纯, 天津福晨化学试剂厂); 去离子水(自制); Y 型分子筛(自制)。

1.2 微-介孔复合材料的制备

首先将 Y 型分子筛在超声波作用下或是搅拌条件下分散在去离子水中, 然后再依次加入十六烷基三甲基溴化铵、异丙醇、氨水以及去离子水, 搅拌 1 h 后, 升温至 45℃, 然后缓慢加入正硅酸乙酯, 45℃恒温反应 4 h, 抽滤, 洗涤至中性, 100℃干燥 12 h, 550℃恒温焙烧除去模板剂, 得到微-介孔复合材料。

1.3 微-介孔复合材料的表征

XRD 物相测定: 采用日本理学株式会社生产的 D/max-2500 型全自动旋转靶 X-射线衍射仪。实验时, 将样品研磨至 300 目以上压片。实验条件: Cu 靶 K α 射线, Ni 滤波片, 石墨单色器, 工作电压 40 kV, 管电流 80 mA, 扫描范围为 5°~10°, 扫描速率 8°/min, 步长 0.01°。

N_2 吸附-脱附:采用美国麦克仪器公司生产的 ASAP2420 型物理吸附仪。测定前,样品要经过 300°C 抽真空活化 4 h 以上,然后将样品瓶置于液氮罐中进行 N_2 吸附-脱附试验。

SEM 扫描电镜:采用日本 JEOL 公司生产的 JSM-7500F 型扫描电子显微镜,配备 EDAX-EDS,工作电压 10 kV,工作距离 7 mm,分辨率 1 nm。具体方法为:取干燥分子筛样品放入到一定量的乙醇溶液中,超声波分散制得悬浊液,将悬浊液滴加在电镜铜台上,乙醇挥发后,放置在真空喷镀仪中,选择 20 mA 电流,喷 Pt200s,之后在扫描电子显微镜上扫描,得到分子筛的扫描电镜图。

2 结果与讨论

2.1 实验条件及孔结构分析

由于目前超声震荡的制备方式在工业装置无法实现,因此为了实现工业化制备微-介孔复合材料,首先对制备过程的混合方式进行了考察。分别在有异丙醇和无异丙醇的条件下,采用不同的混合条件对制备微-介孔复合材料进行了考察,以考察混合方式对产品性质的影响。微-介孔复合材料的制备条件和表征结果如表 1 所示。

表 1 微-介孔复合材料的孔结构参数

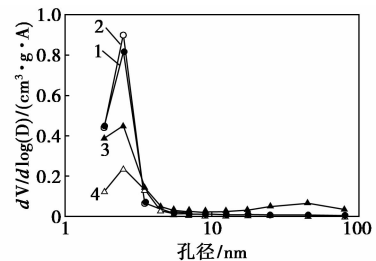
样品 序号	物料组成及加入量		孔结构参数			
	异丙 醇	混合 方式	$m(\text{SiO}_2/Y)$	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{EX}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$
Y	无	无	无	876	57	0.37
Y-SiO ₂ -1	有	超声震荡	0.17	863	263	0.25
Y-SiO ₂ -2	有	机械搅拌	0.17	876	266	0.25
Y-SiO ₂ -3	无	超声震荡	0.17	866	269	0.24
Y-SiO ₂ -4	无	机械搅拌	0.17	868	125	0.30

从表 1 数据可以看出,实验采用了相同的 $m(\text{SiO}_2/Y)$,在采用异丙醇的条件下,无论采用超声震荡还是机械搅拌的混合方式制备的微-介孔复合

材料,总的比表面和外比表面均十分接近,而且孔体积一样。另外,同样在超声震荡的混合方式时,无论是否加入异丙醇都不会影响产物的孔结构性质,这就说明异丙醇对壳层介孔结构的形成不起决定性作用。但是,在不加入异丙醇的条件下,采用机械搅拌的混合方式制备的微-介孔复合材料虽然总的比表面相同,但是外比表面出现了大幅的降低,从 $266 \text{ m}^2/\text{g}$ 减少到 $125 \text{ m}^2/\text{g}$ 。同时总的孔体积也达到了 $0.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。这种现象说明形成的壳层无定型二氧化硅的介孔特征不明显,而且复合材料的 Y 型分子筛的结构特征比较明显。

2.2 孔径分布分析和 XRD

图 1 是不同制备条件下得到的微-介孔复合材料的孔径分布图。从图 1 中可以看出,当在异丙醇条件下制备微-介孔复合材料时,所得到的微-介孔复合材料的介孔孔径分布都比较明显。而在没有异丙醇参与反应的条件下,所得到的微-介孔复合材料的介孔孔径分布虽然存在,但是都不明显。而且当采用机械搅拌的混合方式时,介孔孔径分布更不明显,这与孔结构参数的分析是相吻合的。



1—Y-SiO₂-1; 2—Y-SiO₂-2; 3—Y-SiO₂-3; 4—Y-SiO₂-4

图 1 微-介孔复合材料的孔径分布图

微-介孔复合材料(经过 550°C 焙烧)的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以明显看出,样品特征峰与 Y 型分子筛特征峰一致,说明 Y 型分子筛表面形成的二氧化硅结构是一种无定形结构,在反应过程中采用不同的混合方式也不会产生杂晶。

折流板;板式换热器的放空排凝设置与管壳式换热器不同,需要咨询厂家。

参考文献

- [1] Robin Smith. Chemical process design and integration[M]. 2nd ed. The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England; John Wiley & Sons, Ltd, 2005; 361.
- [2] Energy Efficiency Best Practice Programme. Compact heat exchangers a training package for engineers[M]. UK: ETSU and WS Atkins Consultants Ltd, 2000; 14. ■

(上接第 146 页)

3 板式换热器使用问题及建议

板式换热器存在最大设计压力和最大设计温度,如 Compabloc 全焊接板式换热器最大设计压力为 3.0 MPa ,最大设计温度为 $-20/+350^\circ\text{C}$;全焊接板式换热器要求冷热流体两侧压差至少 0.2 MPa ,否则板片会产生应力疲劳而减短设备使用寿命;在有水锤工况或操作流体黏度大时,须安装加强型的

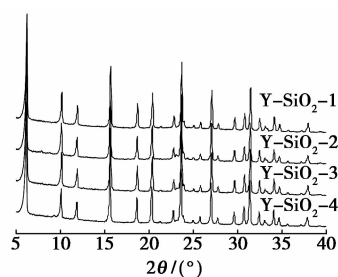


图2 微-介孔复合材料的 XRD 谱图

2.3 SEM 表征

为进一步了解实验条件对微-介孔复合材料制备的影响,采用 SEM 对复合材料样品进行了表征。图3是不同条件下制备的复合材料的 SEM 图片。从图3中可以明显看出,在有异丙醇参与反应过程得到的产物中,无论采用什么混合方式,产物表面均比较圆滑,已经看不出原来 Y 型分子筛的有棱有角的形貌,结合前面的研究结果^[10-11]可以知道,这是分子筛表面进行了完全的二氧化硅无定型包裹。而在没有异丙醇参与反应过程得到的产物中,无论采用什么混合方式,得到的产物表面都比较粗糙,但是 Y-SiO₂-3 样品的图片虽然与 Y-SiO₂-4 的图片有些类似,但是物理吸附结果表明,其壳层介孔结构并没有受到影响。

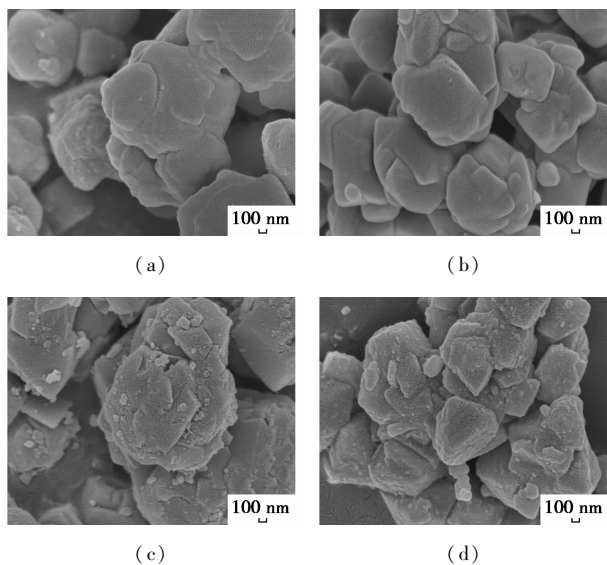


图3 微-介孔复合材料的 SEM 谱图

2.4 微-介孔复合材料的工业放大

根据实验室对微-介孔复合材料的制备条件的优化,确定了最优的制备条件,并根据制备的样品的结构参数确定了工业放大产品的指标,并进行了工业放大。工业放大采用相同的物料配比,采用的混合方式为机械搅拌方式,共进行了3次工业放大。

制备的样品的结构参数如表2所示。

表2 工业放大微-介孔复合材料的孔结构参数

放大批次	孔结构参数		
	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{EX}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{Total}}/(\text{mL}/\text{g}^{-1})$
原料 Y	876	57	0.37
第一批	882	295	0.25
第二批	888	273	0.25
第三批	893	284	0.25
产品指标	>850	>250	>0.22

从表2中可以看出,工业产品的结构参数均满足实验室指标,而且3次放大产品的结构参数能够较好地重复,说明放大过程具有良好的重复性可以进行大规模的工业化生产。

3 结论

考察了在有异丙醇和无异丙醇条件下分别采用超声震荡和机械搅拌的混合方式制备微-介复合材料的影响,为微-介复合材料的工业放大奠定了基础。主要的影响因素在于是否采用异丙醇,而搅拌方式影响不大。在优化了实验室制备条件的基础上,进行了微-介孔复合材料工业放大,产品指标完全满足要求,并且制备过程重复性好。

参考文献

- [1] 金炜羊,程党国,陈丰秋,等. 分子筛包裹型催化剂的制备和应用[J]. 化工进展,2011,23(10):2021-2030.
- [2] 邓勇辉,邓春辉,赵东元,等. 一种磁性无机纳米粒/有序介孔二氧化硅核壳微球及其制备方法:CN,101205420A[P]. 2008-06-25.
- [3] 赵永华,王海彦,魏民. 硅烷化处理对 HZSM-5 分子筛芳构化性能的影响[J]. 石油炼制与化工,2009,40(11):24-27.
- [4] 李广路,何涛,李雪梅. 核壳结构纳米复合材料的制备与应用[J]. 化工进展,2011,23(6):1082-1090.
- [5] Hibino T, Niwa M, Murakami Y. Shape-selectivity over HZSM-5 modified by chemical vapor deposition of silicon alkoxide[J]. J Catal,1991,128(2):551-558.
- [6] Kim J H, Ishida A, Okajima M, et al. Modification of HZSM-5 by CVD of various silicon compounds and generation of para-selectivity[J]. J Catal,1996,161(1):387-392.
- [7] Ian J Bruce, James Taylor, Michael Todd, et al. Synthesis, characterisation and application of silica-magnetite nanocomposites[J]. Magn Magn Mater,2004,284:145-160.
- [8] 赵东元,钱旭芳,牛国兴,等. 一种介-微孔核-壳复合分子筛催化剂的制备方法:CN,101890363A[P]. 2010-11-24.
- [9] 赵东元,钱旭芳,屠波,等. 一种介-微孔核-壳复合分子筛催化剂的制备方法:CN101905170A[P]. 2010-08-16.
- [10] 崔永刚,马波,李建,等. ZSM-5/无定形二氧化硅复合材料合成与表征[J]. 现代化工,2013,33(5):50-53.
- [11] 周洋,马波,秦波,等. 核壳结构复合材料制备影响因素的研究[J]. 现代化工,2013,33(10):58-61. ■