

H β 型分子筛挤出成型条件对其强度的影响

周成光¹, 白雪峰², 李占双¹, 夏远亮³, 刘文彬², 刘宁生²

(1. 哈尔滨工程大学 化学工程系, 黑龙江 哈尔滨 150001; 2. 黑龙江省石油化学研究院, 黑龙江 哈尔滨 150040;

3. 八一农垦大学 化学系, 黑龙江 密山 158300)

摘要:本文主要考查了 H β 型分子筛挤出成型时, 水粉比、胶溶剂、助挤剂对催化剂的影响, 并初步考查了 H β 型分子筛在甲基萘甲醇烷基化反应中的催化性能。

关键词:成型; H β 型分子筛; 强度; 2,6-二甲基萘

中图分类号: O621.25+1

文献标识码: A

文章编号: 1001-0017(2001)06-0252-02

Influence of Shaping Condition on Strength of H β Zeolite

ZHOU Cheng-guang¹, BAI Xue-feng², LI Zhan-shuang¹, XIA Yuan-liang³, LIU Wen-bin² and LIU Ning-sheng²

(1 Department of Chemical Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China; 2 Heilongjiang Institute of Petrochemistry,

Harbin 150040, China; 3 Department of Chemistry, Bayi University of Agriculture, Mishan 158300, China)

Abstract: The factors which would influence the mechanical strength of shaped H β zeolite are discussed, and the catalysis properties of H β zeolite in the methylation of methyl naphthalene are investigated.

Key words: shaping; H β zeolite; strength; 2,6-dimethylnaphthalene

前 言

H β 分子筛作为一种高性能、环境友好型催化剂, 越来越广泛地应用于石油精细化工系列产品。H β 沸石分子筛是唯一具有三维 12 元环孔道且没有笼的沸石, 它硅铝比高, 孔径大, 热稳定性较高, 在甲基萘甲醇烷基化制 2,6-二甲基萘反应中表现出较高的活性和独特的 2,6 位选择性^[1]。在催化剂应用过程中, 除催化剂活性, 选择性, 催化寿命外, 催化剂的强度也是工业生产考虑的重要因素之一, 而催化剂的成型条件和添加剂的加入对催化剂强度的影响很大^[2]。本文主要考查了成型时, 水粉比、胶溶剂、助挤剂对催化剂强度的影响, 并初步考查了 H β 型分子筛在甲基萘甲醇烷基化反应中的催化性能。

1 试验部分

1.1 分子筛催化剂的制备

称取一定量的 H β 分子筛, α -Al₂O₃ 载体, 胶粘剂和助挤剂及胶溶剂一起混合均匀。用单螺杆挤出成型机反复挤出几次, 使其充分混合, 然后挤出成型, 室温下晾干, 120℃干燥 2 h, 再在 550℃下焙烧 4

~5 h, 冷却至室温, 得到成品的 H β 分子筛催化剂。

1.2 催化剂强度的测定

按 GB10505.1-89 的方法测定催化剂的轴向强度, 仪器为 INSTRON 4407 万能拉力机。

1.3 催化剂性能的测试

将条形 H β 分子筛催化剂粉碎, 取 0.5 g, 装入固定床微型反应器中, 在 N₂ 气流中, 500℃下活化 2 h, 降至反应温度 400℃。用微量计量泵将 2-甲基萘(2-MMN)、甲醇和溶剂注入反应器, WHSV 约为 0.6 h⁻¹。同时通入 N₂ 保护, 稀释, 反应稳定后取样, 进行气相色谱分析。

2 实验结果与讨论

2.1 水粉比对分子筛强度的影响

在成型中, 水粉比是影响分子筛催化剂强度的重要因素之一。在挤出条件相同的情况下, 水粉比对强度的影响, 见图 1。

由图 1 可见, 当水粉比增加到 0.45 ml/g 时, 催化剂强度逐渐提高, 但挤出时压力较大, 成型困难, 催化剂条表面粗糙; 水粉比超过 0.45 ml/g 时, 催化剂强度下降较快, 催化剂条易变形, 挤出时易抱杆。

收稿日期: 2001-05-06

作者简介: 周成光(1975-), 男, 重庆忠县人, 在读硕士, 主要从事材料化学和有机合成方面的研究。

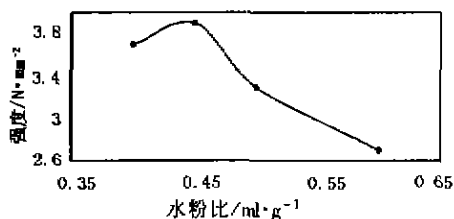


图1 水粉比对催化剂强度的影响

水粉比控制在0.4~0.5 ml/g 比较适宜。

2.2 胶溶剂对 H β 催化剂强度的影响

胶溶剂的用量是成型条件的重要因素之一。在实际生产中,硝酸胶溶能力强,是最常用的胶溶剂。本试验考查了胶溶剂硝酸的用量与分子筛强度的关系,见图2。

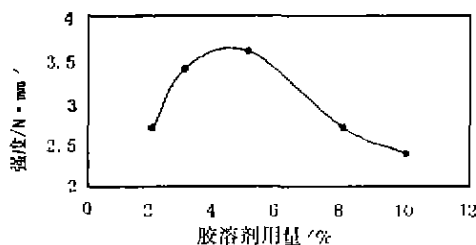


图2 胶溶剂对催化剂强度的影响

由图2可知:H β 分子筛挤出成型时,硝酸用量在4%~6%比较合适。硝酸用量少则影响分子筛的正常胶溶,用量过多,胶溶反应可能破坏原级粒子的堆积状态,微孔剧增,使分子筛内应力增加,分子筛强度将明显降低。

2.3 助挤剂对 H β 分子筛强度的影响

助挤剂的使用不仅能提高挤出速度,而且能明显地改善分子筛的强度和孔结构。其中田菁粉和柠檬酸表现出良好的助挤效果。

2.3.1 田菁粉对催化剂强度的影响

采用田菁粉助挤剂可提高挤出速度,但影响分子筛的强度。本文考察了其他条件相同时,田菁粉对催化剂强度的影响,见图3。

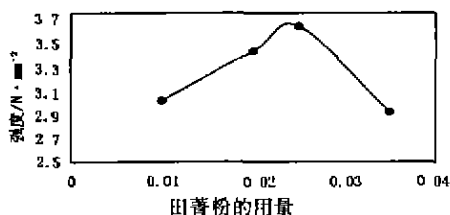


图3 田菁粉对催化剂强度的影响

由图3可以看出当田菁粉用量低于2.5%时,随着用量的增加,分子筛的强度及增加;当田菁粉用量大于2.5%时,分子筛的强度随着田菁粉的增加而减小,挤出速度较快。这可能是因为田菁粉过多,导致大孔增多,孔容增大,强度降低。田菁粉用量在

2.5%比较合适,这与文献[3-4]的研究结果是一致的。

2.3.2 柠檬酸对 H β 催化剂强度的影响

柠檬酸等多羟酸具有消除大孔,提高分子筛强度和利于挤出成型的作用。史建文等^[4]用多羧酸与田菁粉比较,使用多羧酸时,成型载体的孔径分布较集中,强度相应提高。在其他条件相同的情况下,考查了柠檬酸对催化剂强度的影响,见图4。

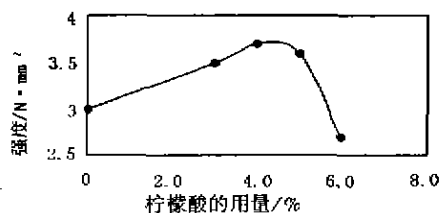


图4 柠檬酸对催化剂强度的影响

由图4可知,柠檬酸的用量在3%~5%较好。用量过少时,不利于分子筛之间的粘结,强度不高;柠檬酸过多,则可能是因为成型焙烧时,柠檬酸燃烧后使催化剂的孔增多,结构松散,导致强度下降。

3 H β 分子筛催化剂在甲基萘烷基化反应的应用

为了考察 H β 分子筛催化剂的活性,本实验以甲基萘甲醇烷基化为探针实验,进行 H β 和 HZSM-5 的对比实验,结果如表1。

表1 2-甲基萘-甲醇在 H β 和 HZSM-5 分子筛上的甲基化反应

催化剂	HZSM-5(Si/Al=25)	H β (Si/Al=50)
2-MN 转化率/%	8.9	65.10
产物分布(%)	14.21	7.57
2,6-DMN/%	47.58	34.09
2,7-DMN/%	29.06	21.35
其它/%	9.15	36.99
2,6-DMN/2,7DMN	1.62	1.60

温度:400℃;2-MN:甲醇:均三甲苯=1:0.25:3;WHSV:0.6h⁻¹

由表1可知,在烷基化反应中,H β 的催化活性远远高于 HZSM-5,而2,6-DMN的选择性却低于 HZSM-5。这是由于甲基萘甲醇烷基化是正碳离子反应^[5],HZSM-5(0.56 nm × 0.53 nm 和 0.55 nm × 0.51 nm)的孔径与 β , β -二甲基萘分子的临界直径(约0.58 nm)相当,而 H β (0.76 nm × 0.64 nm 和 0.55 nm × 0.55 nm)的孔径大于二甲基萘分子的临界直径的缘故;若对 H β 分子筛进行改性处理,改变其孔径和酸强度,以提高反应选择性,是有一定研究价值的。

(下转第261页)

- [2] 金振兴,张庆勋,等.固载杂多酸催化剂 PW_{12}/SiO_2 复相催化酯化合成邻苯二甲酸二异辛酯[J].精细化工,1996,13(1):34-36.
- [3] 余新波,王恩波,等. $TiSiW_{12}O_{40}/TiO_2$ 催化合成邻苯二甲酸二辛酯[J].东北师大学报,1995,(2):59-61.
- [4] 余新武,李文芹,等. $TiSiW_{12}O_{40}/TiO_2$ 复相催化合成己酸乙酯的研究[J].湖北师范学院学报,1999,19(3):9-13.
- [5] 尚金泉,等.杂多酸 HPA 催化合成邻苯二甲酸酯类的研究[J].辽宁化工,1990,(2):33-38.
- [6] 晁党校,等.固体酸催化酯化的研究—对苯二甲酸辛酯类的合成[J].合成化学,1990,2(2):169-175.
- [7] 陈其瑞,等. La_2O_3/Al_2O_3 催化酯化合成邻苯二甲酸二辛酯[J].催化学报,1994,15(3):236-238.
- [8] 王恩波,等.以杂多酸为催化剂合成邻苯二甲酸二辛酯(DOP)的研究[J].石油化工,1985,14(10):615-625.

(上接第 244 页)

系数为 $10^{-8}m/s$ 的软弱地层并使其固结。GIC 系列胶粘剂固化收缩率小,小于 2%,并且不会爆聚。

3 结论

综上所述,我们所研制的 GIC 系列改性环氧树脂粘剂具有高的力学强度和弹性韧性,并且胶粘剂固化收缩小,大量使用时不会爆聚,不会形成蜂窝结构而导致防水抗渗的失败,特别适用于各类建筑物等

伸缩缝的结构粘接、细微裂缝和空隙的防水抗渗和补强,根据不同的工程需要选择和配置不同的材料。

参考文献:

- [1] 张方.我国建筑用胶粘剂发展勇居潮头[N].中国化工信息,1998,3,9.
- [2] C MCINTURFF, et al. Resin salvages gravel pack in offshore well[J]. Oil Gas J. 1991, 89(39): 94-96.
- [3] D R ARMBRUSTER. Precured coated particulate material[P]. US 4, 694, 905, 1987-09-22.
- [4] 中国建筑工业出版社编辑部.现行建筑材料规范大全[M].北京:中国建筑工业出版社,1995.

(上接第 253 页)

4 结论

4.1 在 H β 分子筛挤出成型时,水粉比为 0.45 ml/g;硝酸用量控制在 4%~6%;田菁粉,柠檬酸用量分别控制在 2.5%,3%~5%时,H β 分子筛表现出较好的强度。

4.2 H β 分子筛在甲基萘甲醇甲基化反应中表现出较好的转化率 65.10%,但 2,6-DMN 的选择性(34.09%)比 HZSM-5(47.89%)低,有待进一步改进,使其选择性提高。

参考文献:

- [1] SHU - BIN PU, TOMOGUKI LNUJ. synthesis of 2, 6 - dimethylnaphthalene by methylation of methy lnaphthalene on various medium and large - pore zeolite catalysts [J]. Applied Catalyst A: General 1996, 146: 305 - 316.
- [2] 朱洪法. 催化剂成型技术[J]. 石油化工, 1981, 10(11): 769 - 771.
- [3] 史建文, 李大东, 薛用芳, 等. 挤出成型过程中的各种因素对氧化铝载体物性的影响[J]. 石油化工, 1985, 14(6): 322 - 323.
- [4] 赵野, 骆做阳, 于开荣, 等. 影响分子筛催化剂强度因素的探讨[J]. 石油炼制与化工, 1995, 26(3): 26 - 28.
- [5] 栗同林, 刘希尧, 朴玉玲, 等. H β -沸石的氧化物论性对由 β -甲基萘选择性合成 2,6-二甲基萘反应的影响.[J]. 催化学报, 1998, 19(2): 181 - 183.

(上接第 255 页)

3 结论

1、由于氧化产物中含有顺丁烯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐及均苯三甲酸等碳原子数少于均四甲苯的组份,推断在反应中发生了苯环上的脱甲基反应。

2、苯环上发生的脱甲基反应是由催化剂的酸性

引起的。

参考文献:

- [1] ЧУРКИН Ю В БАЛАЕВА Б, 等. оптимальная схема паровозного окисления дурола в пиромеллитовый дивангидрид [J]. Хим Пром, 1989, (7): 487 - 489
- [2] ГЕЦМАН И И, 等. кинетика паровозного окисления дурола на ванадийвольфрамовом катализаторе [J]. Кинетика и Ка тализ 1975, 16(4): 957 - 961.