

第六届全国化工工艺学术会议论文集

化工工艺研究进展

李定或 杨嘉谟 编
吴元欣 陈 中

化学工业出版社

号 910 字 登 报 (京)

第六届全国化工工艺学术会议论文集

化工工艺研究进展

李定或 杨嘉谟 编
吴元欣 陈 中

江苏工业学院图书馆
藏书章

化学工业出版社

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

化工工艺研究进展:第六届全国化工工艺学术会议论文集/李定或等编. - 北京:化学工业出版社,1998.9

ISBN 7-5025-2356-1

I.化… II.李… III.化学:工艺学-学术会议-中国-文集 IV.TQ-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 19406 号

第六届全国化工工艺学术会议论文集
化工工艺研究进展

李定或 杨嘉谟 吴元欣 陈 中编

责任编辑:廖叶华 吴 刚

封面设计:陈金刚

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

快客印刷厂印刷

东柳万龙装订厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 35 字数 873 千字

1998 年 9 月第 1 版 1998 年 9 月北京第 1 次印刷

印 数:1—500

ISBN 7-5025-2356-1/TQ·1099

定 价:50.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

十年回顾

两年一度的全国高校化工工艺学术及教学研究交流会到现在已经是第六届了。从 1988 年召开第一届全国高校化工工艺学术及教学研究交流会到现在已有十年的历史。本届会议在武汉召开, 和 1987 年筹备会议正好是同一地点。所以我们愿趁此机会, 对这一会议的筹备过程和改革作一简单的回顾。

1986 年, 黄仲涛、李定或两位教授根据全国有机化工专业教师希望对教改和科研方面的进展进行交流的愿望, 提出举办会议定期进行交流的设想。这个设想得到陈洪钊教授的大力支持, 刘大壮教授参加了筹备工作。1987 年 4 月, 在武汉化工学院召开了筹备会议。参加单位有天津大学(许锡恩教授)、华南理工大学(黄仲涛教授)、郑州工业大学(刘大壮教授)、武汉化工学院(李定或教授)、沈阳化工学院(周敬思教授)和广西大学(周锦成教授)。根据会议决定, 向全国各高校有机化工专业发信邀请。1987 年 10 月在郑州召开了全国有机化工协作网成立大会, 化工部教育司化云翔处长和全国二十多所高校及化工出版社、烃加工出版社的代表出席了大会。张建侯教授、黄仲涛教授作了大会报告。会议确定由天津大学、华南理工大学和郑州工业大学作为主席单位。根据陈洪钊教授(当时正在国外访问)的提议, 确定以后以学术论文报告会的形式进行交流, 编印论文集, 在全国高校轮流举办。

1988 年 11 月 7 日至 11 日, 第一届学术会议在陈洪钊教授主持下在天津大学召开。此后, 1990 年 10 月 24 日至 28 日在华东理工大学(上海)召开了第二届学术会议, 由吴指南教授主持, 1992 年 10 月 21 日至 25 日在福州大学召开了第三届学术会议, 由王良恩教授主持, 1994 年 10 月 21 日至 25 日在大连理工大学召开了第四届学术会议, 由王祥生教授主持。面对拓宽专业面的需要, 在 1994 年会议上, 确定第五届更名为化工工艺学术交流会, 并于 1996 年 10 月 29 日至 11 月 2 日在湖南大学(长沙)曹声春教授主持下召开。在前三届编印论文集的基础上, 第四届会议论文集由大连理工大学出版社正式出版, 第五届和第六届会议论文集由化工出版社正式出版。十年来, 参加会议的人数越来越多, 论文集的篇幅也越来越大, 会议在兄弟学校教学改革和学科建设中起到了积极的促进作用。

当前, 面向 21 世纪知识经济时代的到来, 高等教育的专业目录、教学内容以及人才培养模式都将进一步深化改革, 衷心希望这种学术交流会能继续为广大教师提供互相进行学术交流的机会, 并为促进建立面向知识经济时代的现代教育体系做出积极的贡献。

受上届会议委托, 本届会议的会务及筹备工作由武汉化工学院承担。衷心感谢武汉化工学院化工系吴元欣教授、陈中教授及化工系其他同志为会议的筹备做了大量工作。

在第六届大会召开之际, 衷心祝愿大会圆满成功。

刘大壮 李定或

1998. 5. 1

目 录

专论与综述

超细沸石粉末——一种新催化材料	王祥生	王学勤	郭洪臣 (1)
华东理工大学博士及硕士研究生化学工艺二级学科的形成和发展	朱炳辰	房鼎业	秦惠芳 (9)
黄原胶的生产及应用		李 坚	朱圣东 (16)
催化蒸馏合成异丙苯研究进展	李东风	刘耀芳	张吉瑞 (19)
HEPA/ULPA 过滤器技术的最新进展		刘来红	王世宏 (24)
化工类毕业环节教学改革的初步探索		胡艾希	陈声宗 (30)
高分子聚合物在毛细管电泳中的应用	陈 理	褚新华	薛 俊 林炳承 (33)

新产品新工艺

一种联合生产碳酸钾、碳酸镁并副产氯化氨的新工艺	万亚珍	张香平	方文骥	张永战 (37)
对苯二异氰酸酯的合成				王晋黄 (42)
反应精馏制苯甲酸苄酯的工艺开发	唐韶坤	李淑芬	陈宝良	韩金玉 (46)
高效减水剂的制备			刘安昌	贾丽慧 (50)
三聚氰胺生产过程尾气分离回收技术	王金福	赖志平	韩明汉	金 涌 (53)
<i>N</i> -对氯苄基- <i>N</i> -仲丁基- <i>N</i> ² 苯基脲的合成			谭本祝	曹声春 (58)
表面活性剂对 N80 钢在 HCl 体系中与 BDP 的协同缓蚀作用	向建敏	袁 军	贺小平	杨艺虹 蒋子铎 (61)
尿囊素合成机理的研究		殷德宏	刘淑芹	周海梅 (64)
葡萄糖酸锌合成路线述评			周 红	(68)
反应媒循环法由湿法磷酸生产纯净磷酸钾盐的工艺研究	赵声兰	党洁修	牛存镇	陈朝银 (72)
苯基异氰酸酯合成研究			谭本祝	曹声春 (77)
金刚烷合成催化体系研究			邱立勤	米镇涛 (80)
电化学法合成 HFPO (I)——间接电解 NaBr 溶液				陈新志 (84)
电化学法合成 HFPO (II)——HFP 的环氧化			陈新志	蔡振云 (88)
α -蒎烯加氢合成蒎烷新工艺研究	王碧玉	杜光山		吴燕翔 (92)
癸二酸双(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶)酯的合成				张泽朋 (96)
聚乙二醇磷酸酯的合成				王凤洁 (99)
鞋用材料 TPR				郑玉婴 (104)
丙烷芳构化制芳烃研究	张雄福	陈连璋		王金渠 (108)
新型结焦抑制剂 PSE 的合成	时维振	封瑞江		冯秀娟 (112)
溶剂法制备醋酸铈的研究				王凤洁 (116)
纸塑复合粘合剂的研制			刘公和	林 诚 (119)
樟脑磺酸的合成			林 诚	刘公和 (122)
聚偏氟乙烯超滤膜的亲水改性			董声雄	刘宗泉 (124)

新型增塑剂的合成	章亚东	黄恩才	刘诗才	(127)			
直接苷化一步法合成新型表面活性剂十二烷基葡萄糖苷	刘诗飞	黄恩才	章亚东	吕树祥	刘连山	(130)	
异丙醇胺合成新技术研究	谢荣锦	蔡振云	(133)				
1,6-氨基萘磺酸生产工艺改进	李为民	邹国英	(136)				
含氯复混肥防结块研究	周玉新	(140)					
制酸炉气流态化一步反应法制备无水亚硫酸钠新工艺研究	徐旺生	宣爱国	占寿祥	陈忠	(144)		
直接由天然油脂合成高级脂肪酸乙酯	章亚东	王自健	黄恩才	(147)			
直接酯化法制取磷酸辛酯的研究	沈国良	(150)					
用明胶副产物生产食用级磷酸氢钙	管国锋	朱辉	姚虎卿	(154)			
N-苯基马来酰亚胺合成新工艺研究	丁斌	金朝辉	王振山	岳长进	张启忠	马明才	(158)
非对称型电场增强甲烷转化制碳二烃	许根慧	孙洪伟	李明伟	何菲	刘昌俊	(162)	
采用沸石催化剂合成异丙苯中试工艺研究	石勤智	曹钢	张吉瑞	(166)			
FX-01沸石催化剂上甲苯与丙烯烷基化生成异丙基甲苯工艺研究	傅吉全	张吉瑞	(172)				
紫外光引发丙烯酸与纤维素接枝共聚研究	杨嘉谟	李世荣	喻发全	毕亚凡	陈小嫣	(176)	
3,5,6-三氯-2-吡啶酮的合成研究	周忠诚	梅焕谋	(179)				
三聚氯氰的合成与开发应用	杨艺虹	陈中	杨建设	张珩	(182)		
山梨酸的工艺合成方法	张珩	陈中	杨艺虹	杨建设	陈金刚	(191)	
碳酸二甲酯的合成工艺与开发应用	杨建设	张珩	陈中	杨艺虹	陈金刚	(198)	
邻、对-二硝基苯酚合铬(III)四苯基卟啉配合物的合成和表征	舒火明	李华明	彭明生	周立人	(206)		
溶剂法制硫酸钾的扩大试验研究	包传平	欧阳贻德	金士威	何秉忠	陈古圣	(209)	
富马酸二甲酯合成新工艺研究	丁斌	韩运华	岳长进	张启忠	马明才	(213)	
N-异丙基苯胺催化异构化合成对异丙苯胺	熊鹰	王良芥	段正康	罗和安	(217)		
2,6-二羟基苯乙酮的合成	杨健	洪朝煌	(221)				
空气氧化法制备2,4-二氯苯甲酸	洪朝煌	杨健	周永红	(224)			
邻氨基苯硫酚的合成研究	茹德新	洪朝煌	戴君裕	(227)			
2-乙基蒽醌的制备工艺研究	戴君裕	茹德新	(230)				
一种用于亮氨酸对映体拆分的新方法研究	卢彦兵	翁建	肖露	徐伟箭	(234)		
对羟基苯甲醛合成研究	陈钟秀	丁同富	(237)				

催化与反应工程

固体碱催化合成磷酸三甲苯酯	宋小平	洪晓霞	钟少涛	(241)		
FX-02 催化剂上苯与乙烯烷基化反应动力学及反应器模拟	杨立英	杜迎春	张吉瑞	王志良	(244)	
FX-01 催化剂上苯与二乙苯烷基转移反应动力学及反应器模拟	杜迎春	杨立英	张吉瑞	王志良	(248)	
搅拌器端动程度非均匀分布的放大模型	苏力宏	(252)				
FX-01 催化剂上苯与丙烯烷基化反应过程控制步骤研究	韩明汉	林世雄	李晓锦	张吉瑞	陈曙	(258)

苯与丙烯催化反应动力学研究	韩明汉	林世雄	李晓锦	张吉瑞	陈曙	(262)
合成乙苯分子筛失活催化剂再生研究	傅吉全	陈曙	武玉芝	宋为民		(266)
异丙醇与苯胺气固催化合成 <i>N</i> -异丙基苯胺	郑海龙	王良芥	罗和安			(270)
一类新型相转移催化剂的合成及其应用特征	张毅民	陈晨	邢睿	韩森	许根慧	陈洪钊 (274)
采用硫化钠溶液脱除低浓度烟气中二氧化硫的动力学研究	童仕唐	吴高明	沈士德			(278)
多孔催化剂内 <i>n</i> 级反应传质分析与催化剂效率因子	吴燕翔	王良恩	赵之山			(282)
TS-1 沸石的固体高分辨 ¹³ C CP MAS 谱的研究	郭新闻	李钢	王祥生	赵琦	包信和	韩秀文 林励吾 (287)
十二烷基葡萄糖多苷反应动力学研究	吕树祥	黄健平	刘诗飞	黄恩才	刘连山	(290)
二甘醇在 HZSM-5 催化剂上制取 1, 4-二噁烷的研究	王桂茹	于桂燕	刘海鸥	王祥生	张少华	(294)
新型轴向流搅拌器在赤霉素发酵工业中的应用	肖作兵	徐宏	戴千策			(298)
进行非整数级反应时圆柱形催化剂的有效因子计算					周裕之	(302)
一氧化碳气相催化合成碳酸二甲酯催化剂的研究	马新宾	王保伟	何菲	许根慧		(306)
磷矿中铁铝杂质的酸解效应	刘代俊	钟本和				(310)
GPLe 模型在测定催化剂活性中的应用	刘大壮	马法书	张婕	沈辉波		(314)
新型轴向流搅拌器的气液分散特性研究	肖作兵	徐宏	戴千策			(318)
高浓度 CO 三相床甲醇合成	丁百全	薛从军	秦惠芳	房鼎业	朱炳辰	(322)
草酸二乙酯水解动力学研究	张毅民	李阳	马新宾	许根慧		(326)
固体颗粒循环射流涡旋床干燥效率实验研究				黄健华		(330)
固体颗粒循环射流涡旋床放热系数实验研究				方继德		(334)
旋转填充床处理含氨尾气的应用研究	丁新林	胡孝勇	吴元欣	丁一刚	李定或	(339)

模拟、分析测试、环境及生物化工

温度对二元溶液表面张力的影响	宋建池	赵曼利	王福安			(343)
S ²⁻ 和 SO ₃ ²⁻ 共存体系组成分析方法研究	俞丹青	吴高明	童仕唐			(346)
用神经网络法自色谱交点判别官能团		刘扬	杨碧光			(350)
核壳型乳胶粒子形态的分子设计	刘大壮	孙培勤	霍东霞			(353)
用计算机模拟方法标定苯酐反应器的烃操作负荷	赖海明	李玉荣	张宗龙	逯俊英	徐兴年	张秀斌 宋夕平 (357)
催化蒸馏塔内催化剂床层径向返混的研究	赵志海	刘耀芳	许锡恩			(361)
黄孢展齿革菌菌丝球对铅的吸附	李明春	吴涓	李清彪	邓旭		(365)
人工神经网络法模拟糠醛精制平衡	林闽生	江青茵	高浩其	曹志凯		(369)
气相色谱及色谱-红外光谱联用分析鉴定双环戊二烯加氢异构产物	李家玲	杨争	马忠龙			(373)
污水汽提系统结垢原因及机理探讨	袁军	彭永利	艾军	吴璧耀		(377)
微元法模拟催化蒸馏过程	李东风	刘耀芳	张吉瑞			(380)
ZLC 法测量芳烃在沸石晶内扩散系数	韩明汉	林世雄	陈曙	张吉瑞		(385)
CO 偶联再生合成草酸酯过程模拟	王保伟	毛兰芳	马新宾	许根慧		(389)
相对分子质量分布对醇醚熔点的影响	田春云	翟立国	陈宝			(394)

换热器网络的最优设计及其应用	陈 中	陈金刚	(397)
醋酸甲酯催化精馏水解中试塔的模拟计算——非平衡级微分模型 赵之山 王良恩 吴燕翔 黄木旺 苏文瑞 郑文华 罗德华 沈建南			(404)
醋酸甲酯催化精馏水解中试塔的模拟计算(非平衡级速率模型) 王良恩 吴燕翔 赵之山 邱 挺 苏文瑞 郑文华 罗德华 沈建南			(409)
醋酸甲酯水解液气相色谱分析法	赵素英 吴燕翔 旷 戈 王良恩		赵之山 (414)
油漆计算机配色系统(PCCADs)的开发与研制	苏 玉 蒋元力		蒋登高 (418)
气浮法处理淀粉废水絮凝剂的选择	任 慧 丁一刚 吴元欣		李定或 (421)
填料气浮柱处理淀粉废水的应用研究	任 慧 丁一刚 吴元欣		李定或 (424)
一种新的改进人工神经网络 BP 算法及在化工中的应用	旷 戈 赵之山 王良恩		(428)
抗肿瘤放射性药物的研究—— <i>N</i> -取代去甲基斑蝥素衍生物的合成、碘-125 标记及在动物体内分布 李太华 黄永华			(431)
炼油厂物料输送原型管理系统研究	王保国 舒小芹		张 健 (434)
分子筛替代固体磷酸催化烃化合成异丙苯的经济效益分析	郭汝生 刘 靖 王祥生		(437)
一种过碳酸钠的制备方法及其活性氧含量分析测定	李 鸣 张小林		曹春阳 (440)
苯妥英钠化学传感器的研制			李于善 (444)
武汉石化掺炼渣油催化裂解废水有机污染物的剖析 毛 磊 梁文懂 童仕唐 吴 兰 李双平			(448)

热力学与分离工程

C4-ACN 萃取精馏工艺流程的优化	雷志刚 段占庭 周荣琪		(452)
焦化苯中噻吩在改性ZSM-5分子筛上的吸附平衡	谭小耀 高 军 王祥生		(457)
亚硝酸乙酯在混合溶剂中溶解度的测定与关联	刘国维 庞建媛		李俊台 (461)
C0 偶联制草酸二乙酯中汽液平衡的测定与关联	陈 镇 李俊台 王秀珍 刘家祺		(465)
合成吡啶的工艺研究	王为国 张所信 江龙法 刘炜炜 闵凡健		(469)
萘醌合成工艺的改进	王为国 张所信 江龙法 王道群 曾 真		(473)
二甲基亚砷与水二元体系的热力学性质测定	周彩荣 李惠萍 李九菊 蒋登高		(477)
超滤膜-沉淀法联合分离茶多酚中果胶类物质的新工艺	蒋元力 吴增刚 黄 强 蒋登高		(480)
二元混合物连续精馏开工过程的图解法		王为国 曾 真	(483)
静态混合器用于废水萃取脱酚工艺的研究			梁文懂 (487)
含全氟烃体系汽液平衡关联			陈新志 (491)
用单液滴法研究醋酸在乙二醛溶液体系中络合萃取的动力学 吴正舜 丁一刚 吴元欣 李定或			(495)
催化蒸馏合成异丙苯的非平衡级速率模型	李东风 刘耀芳		张吉瑞 (498)
F-H-VSM 模型对吸附等温线的模拟	张永春 李桂民 陈黎行		王金渠 (503)
浓度杠杆规则在精馏中的移植应用			谷里鹏 (506)
溶剂萃取醋酸的研究	吴正舜 丁一刚 吴元欣		李定或 (511)
流动法测定不稳定物质的临界温度和临界压力		梁英华 马沛生	(514)
催化精馏填料的筛选方法	吴如春 龙云飞		童张法 (517)
磷酸的萃取净化及动力学研究	金士威 胡锦涛 包传平		陈古圣 (521)

反应精馏平衡级模型计算方法比较	唐正姣	韦藤幼	童张法	(525)	
含 MTBE 体系混合热实验测定研究	童张法	廖丹葵	G.C. Benson B.C. -Y. Lu	(529)	
间、对甲酚异构体吸附分离的研究	甘永胜	崔志娱	高正虹	李竞庆	卢 珊 (532)
对二甲苯吸附分离的动态法研究				戴君裕 (536)	
柱吸附容量对色谱分离过程产率和回收率的影响	李 湘	谢兰英	谢连松	李 忠 (541)	

超细沸石粉末——一种新催化材料

王祥生 王学勤 郭洪臣

(大连理工大学碳资源综合利用开放实验室, 大连 116012)

关键词 超细沸石 苯和乙烯烷基化 苯酚甲基化

引言

固体物质的颗粒粒度细化到微米以下就成了超细粉末。它是由数目很少的原子组成的原子群。表现出完全不同于大块物质的性质。这种特殊的性质来源于超细粉末的表面效应和体效应。随着颗粒尺寸的减小, 表面原子的比例、颗粒的比表面和表面能迅速增加, 如 10 纳米和 1000 纳米的 SnO_2 颗粒相比, 前者的表面能是后者的 100 倍。由于体效应, 超细粉末在磁性、比热、光吸收等方面都表现出异常的性能, 同时, 在超细粉末相互碰撞时会生成聚集体。由于超细粉末具有上述的基本特性就形成了一类新的粉末材料, 在汽车、电子、化工和医学等领域获得了广泛的应用。超细粉末则是此类材料的一种。

1 超细粉末的物化性能^[1, 2]

1.1 晶粒大小与形貌

用扫描电子显微镜 (SEM) 对 ZSM-5 沸石的研究表明: 正丁胺体系合成的 ZSM-5 沸石, 其晶体形貌为球形; 乙胺体系合成的 ZSM-5 沸石则随着晶粒减小, 晶形由六面体转变为立方体最后转变为球体。但两种体系合成的 ZSM-5 沸石, 当晶粒尺寸小到 0.5 微米时, 都转变为由多个小晶粒聚集形成的聚集体。

1.2 孔结构

随着沸石晶粒的减小, 沸石的孔容积和孔隙率增大。但骨架密度和颗粒密度变化不大。如表 1 所示。

用三种烷烃的脉冲吸附测定结果指出: 分子尺寸小于 ZSM-5 沸石孔口的 3MP 和 nH 分子能进入沸石孔道吸附在孔内; 分子尺寸大于 ZSM-5 沸石孔口的 2,2,3-TMB 不能通过孔口吸附在沸石的骨架孔道内, 即一级孔道内。微米级沸石对 2,2,3-TMB 几乎没有吸附能力。纳米沸石聚集体形成晶间空隙, 即二级孔道, 2,2,3-TMB 分子可以吸附在二级孔道内, 具有高的分子吸附能力, 见表 2。

1.3 表面硅铝比

不同晶粒大小沸石, 用原子吸附法测得的总包 Si/Al 基本相同。XPS 测得的 Si/Al 为沸石的外表面 Si/Al。它随着晶粒尺寸的增大而降低, 即从沸石体相到外壳层铝含量逐渐增加。如图 1 所示。

1.4 酸性质

NH_3 -TPD 测得结果, 氢型纳米沸石酸中心多, 酸强度弱, 即氨脱附峰顶温度比氢型微米沸石脱附峰顶温度低, 见表 3。吡啶碱性分子 (PY) 可以通过 HZSM-5 沸石孔口并扩散到孔道内吸附在酸中心上; 碱性分子 2, 8-二甲基喹啉 (2, 8-DMQ) 不能进入 HZSM-5 沸石孔内, 只能吸附在外表面及孔口处酸中心上。吸附量结果表明晶粒减小, 沸石内外表面酸中心增多, 外表面和孔口酸中心占总酸量的比例增高, 见表 4。

表1 正丁胺体系中合成的 ZSM-5 沸石的表征

样品	NZB-1	ZB-2	ZB-3	ZB-4	ZB-5
晶粒大小/ μm	0.022	0.24	3.4	10.2	18.8
晶形	集合体	集合体	球形	球形	球形
相对结晶度/%	85	91	100	99	100
A_{40}/A_{60}	0.71	0.67	0.69	0.69	0.71
NH^+ 吸附率/%	12.71	12.41	12.25	11.80	11.73
CH^+ 吸附率/%	7.70	6.83	6.49	6.05	5.62
比表面积/ (m^2/g)	436	418	392	366	348
孔体积/ (cm^3/g)	0.065	0.056	0.051		0.049
骨架密度/ (g/cm^3)	2.17	2.15	2.14		2.13
颗粒密度/ (g/cm^3)	1.90	1.92	1.93	1.93	1.93
孔隙率/%	12.37	12.05	11.76		11.16
Si/Al (AA 分析) ²	12.16	11.48	13.16	12.10	12.06
Si/Al (XPS 分析) ²	11.60	11.22	11.02	9.05	8.09

¹ nH: 正己烷, cH: 环己烷

² AA: 原子吸收分析, XPS: X-射线光电分光镜

表2 正丁胺体系中合成的 NaZSM-5 的烷烃吸附

样品	晶粒大小/ μm	吸附量/%		
		2, 2, 3-TMB ¹	3-MP ²	nH ³
ZB-5	18.8	0	100	100
ZB-3	3.4	5.5	100	100
NZB-1	0.022	64.0	100	100

¹ 2, 2, 3-TMB 代表 2, 2, 3-三甲基丁烷; ² 3-MP 代表 3-甲基戊烷; ³ nH 代表正己烷

表3 具有不同晶粒大小的 ZSM-5 沸石的 NH_3 -TPD 谱图

晶粒大小	峰 1		峰 2	
	T_{max}/K	$n(\times 10^{-4})/(\text{mol}/\text{g})$	T_{max}/K	$n(\times 10^{-4})/(\text{mol}/\text{g})$
20nm	544	3.49	744	2.48
10 μm	551	3.36	755	2.01

表4 碱性分子在乙胺体系中合成的 HZSM-5 沸石上的吸附

样品	晶粒大小/ μm	吸附量 $\times 10^3/(\text{mmol}/\text{g})$		2, 8-DMQ $\times 10^3$
		PY	2, 8-DMQ $\times 10^2$	PY
4-2-13	4 \times 2	0.265	0.109	4.11
4-2-15	1 \times 1	0.301	0.262	8.70
NZE-1	0.05	0.362	0.498	10.99

¹ PY-吡啶; ² 2,8-DMQ-2,8-二甲基喹啉

1.5 热和水热稳定性

纳型 ZSM-5 沸石在马福炉中高温焙烧处理 2h 后, 以 XRD 谱图中五个特征峰高之和计算相对结晶度以考察沸石结构的热稳定性, 结果见表 5。

由表 5 可见, 纳米 ZSM-5 沸石和纳米 Y 沸石的结构热稳定性均不如微米级沸石。同样小晶粒 β 沸石在焙烧活化过程中也表现出相对的不稳定。纳米 Y 沸石虽经稀土改性后 REY 的热稳定性提高, 但仍不如纳米 NaZSM-沸石的结构稳定。可见, 沸石的稳定性主要取决于结构的 Si/Al, Si/Al 高则结构稳定性增强。HZSM-5 沸石在 750 $^{\circ}\text{C}$ 水汽气氛下处理 5h, 经 XRD 检测相对结晶度, 结果见表 6。

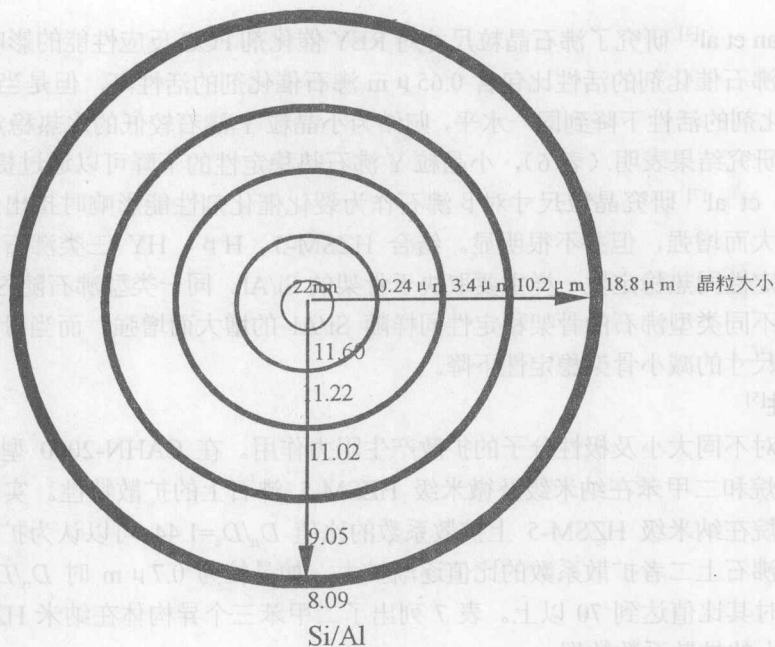


图 1 不同晶粒大小的沸石的外壳的 Si/Al 比

表 5 具有不同晶粒大小的沸石的热稳定性的比较

样品	ZSM-5		REY ²	
	NZB-1	ZB-5		
晶粒大小/ μm	0.022	18.8	0.06	0.65
Na ₂ O/wt%			0.45	0.40
RE ₂ O ₃ /wt%			15.4	15.2
相对结晶度 ¹ /%				
760 °C	98	100	76	98
816 °C			71	100
843 °C	88	97	74	84

¹ 每个样在 538°C 处理后的结晶度人为地规定为 100%。

² 参考文献[4]

表 6 具有不同晶粒大小的沸石的水热稳定性比较

样品	HZSM-5		HP ¹			HY ²				
	NZB-1	ZB-5				A	B	C	D	E
晶粒大小/ μm	0.022	18.8	0.17	0.40	0.70	0.99	0.47	0.31	0.30	0.80
Si/Al	12.2	12.1	13.1	12.9	13.4	2.9	3.1	2.9	2.4	2.4
相对结晶度 ³ /%										
处理前面	100	100	100	100	100	116	105	100	95	100
700 °C, 3h 后										
100%汽量						80	75	65	60	85
750 °C, 5h 后										
100%汽量	87	100	95	98	100	70	70	60	50	65

¹ 参考文献[7]

² 参考文献[8], 结晶度参考商业品 SK-40 (E)。

³ HZSM-5 和 HP 在 540°C 后结晶度人为地规定为 100%。

由表 6 可见, 经高温水汽处理后的结晶度没有明显下降, 而纳米 HZSM-5 沸石结晶度有较大的损失, 即纳米沸石的水热稳定性不如微米沸石。同文献报道的 H β 沸石和 HY 沸石随晶粒尺寸的减小, 水热稳定性下降是一致的。

Rajagopalan et al^[4] 研究了沸石晶粒尺寸对 REY 催化剂 FCC 反应性能的影响, 结果表明, 包含 0.06 μm 沸石催化剂的活性比包含 0.65 μm 沸石催化剂的活性高, 但是当经 732 $^{\circ}\text{C}$ 水汽处理后, 两催化剂的活性下降到同一水平, 归结为小晶粒 Y 沸石较低的水热稳定性。Cambor et al^[8] 进一步研究结果表明 (表 6), 小晶粒 Y 沸石热稳定性的下降可以通过提高 Si/Al 得以补偿。Bonetto et al^[7] 研究晶粒尺寸对 β 沸石作为裂化催化剂性能影响时指出水热稳定性随晶粒尺寸的增大而增强, 但并不很明显。结合 HZSM-5、H β 、HY 三类沸石的研究结果, 沸石的水热稳定性同热稳定性一样主要取决于骨架的 Si/Al。同一类型沸石随 Si/Al 增大骨架稳定性增强, 不同类型沸石的骨架稳定性同样随 Si/Al 的增大而增强。而当骨架 Si/Al 比相近时, 随晶粒尺寸的减小骨架稳定性下降。

1.6 扩散特性^[5]

沸石孔道对不同大小及极性分子的扩散产生阻力作用。在 CAHN-2000 型真空天平上研究了正、环己烷和二甲苯在纳米级及微米级 HZSM-5 沸石上的扩散特性。实验结果指出: 正己烷、环己烷在纳米级 HZSM-5 上扩散系数的比值 $D_n/D_c=1.44$ 可以认为扩散系数非常接近。在微米级沸石上二者扩散系数的比值逐渐扩大。如晶粒为 0.7 μm 时 D_n/D_c 约为 22, 当晶粒为 2 μm 时其比值达到 70 以上。表 7 列出了二甲苯三个异构体在纳米 HZSM-5 和微米 HZSM-5 沸石上的扩散系数数据。

表 7 具有不同晶粒大小的沸石的扩散数据

体系	$D \cdot r^{-2} \times 10^4 / \text{s}^{-1}$	
	PHZnm	PHZ6
对二甲苯	4.544	2.140
间二甲苯	4.379	0.723
邻二甲苯	3.289	

从表 7 的数据可知: 邻、间、对二甲苯在纳米级 HZSM-5 上的扩散系数差别微小。对二甲苯在微米级 HZSM-5 上的扩散系数约为间二甲苯的 3 倍 ($D_{\text{px}}/D_{\text{mx}}=2.96$)。

2 超细沸石的催化性能

2.1 积碳性质

催化剂因积碳而失活是苯和乙烯烷基化反应催化剂失活的原因。曾用运转 90 天纳米级沸石催化剂与在相同反应条件下运转 47 天的微米沸石催化剂进行对比, 图 2 为该两种催化剂的 TG 曲线。

根据图 2 计算结果见表 8: 运转 90 天的纳米沸石催化剂的积碳量 (16.50%) 比运转 47 天的微米沸石催化剂的积碳量 (17.13%) 低。烧碳活化能纳米级亦低于微米级, 烧碳起始温度, 纳米级沸石要比微米级低约 10 $^{\circ}\text{C}$, 但烧碳终结温度则高约 15 $^{\circ}\text{C}$, 这可能是因为运转时间长、炭化程度高所致。

表 8 使用过的催化剂在空气中的 TG 结果

样品	失量 (w) / %		烧碳性能			积碳量 (w) / %
	H ₂ O	Coke	T_{min}	T_{max}	$E / (\text{kJ}/\text{mol}^{-1})$	
EB9401 (S)	4.65	15.75	410	870	82.76	16.50
MB9605 (S)	3.71	16.58	420	855	87.35	17.13

¹ TG 条件: 温度 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 记录纸速度 1.25mm/min, 重量水平 11mg.

² E-烧碳活化能.

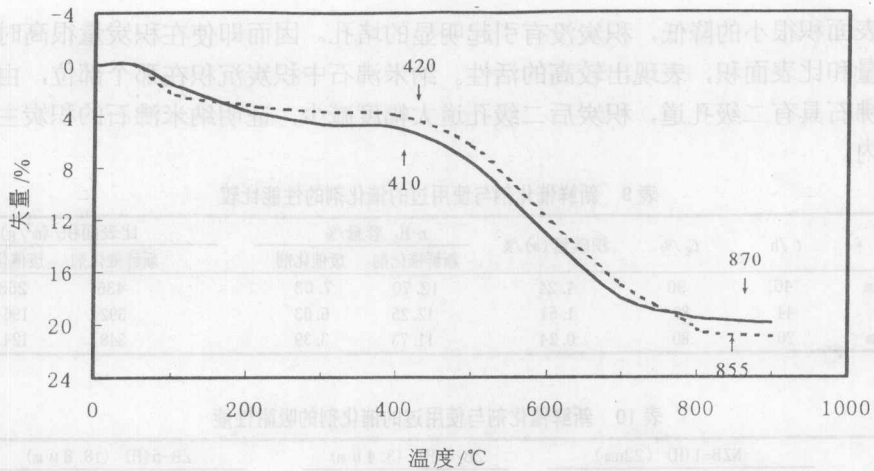


图2 不同晶粒大小的沸石在空气气氛中的TG曲线

2.2 积炭行为

选择三种晶粒尺寸的氢型沸石为催化剂，以快速积炭反应及炭前后沸石的物性变化，来研究纳米沸石的特殊积炭行为，结果见图3、图4。

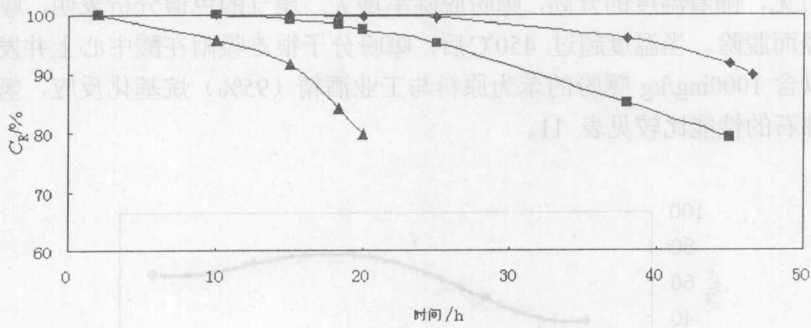


图3 在苯烷基化反应中晶粒大小对乙烯转化率的影响

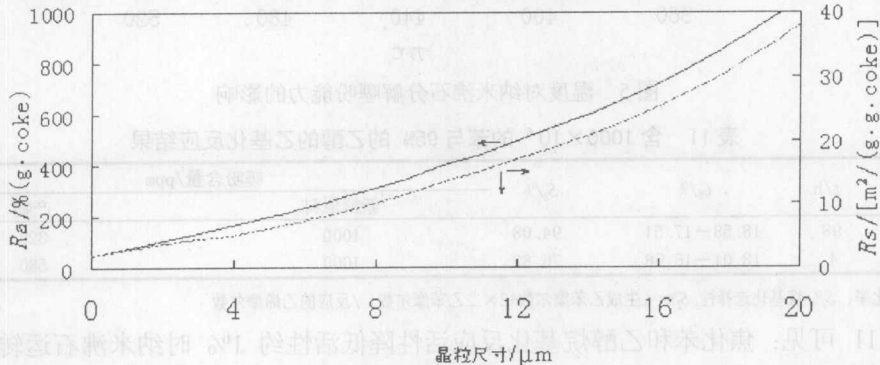


图4 积炭后沸石性能的变化

由图3可见，纳米沸石具有高的反应活性和活性稳定性。表9中数据表明虽然纳米沸石积炭量高，但积炭后纳米沸石仍具有较高的吸附量和比表面积，这就是纳米沸石长时间保持较高的反应活性的原因。从图4可知，大晶粒微米沸石单位积炭量引起吸附量和比表面积大幅降低，即积炭引起堵孔，反应物进入孔内受阻而活性降低。而纳米沸石单位积炭量引起吸

附量和比表面积很小的降低, 积炭没有引起明显的堵孔。因而即使在积炭量很高时, 仍具有高的吸附量和比表面积, 表现出较高的活性。纳米沸石中积炭沉积在那个部位, 由表 10 可见, 纳米沸石具有二级孔道, 积炭后二级孔道大幅度减少, 证明纳米沸石的积炭主要沉积在二级孔道内。

表 9 新鲜催化剂与使用过的催化剂的性能比较

样品	t/h	C_E /%	积炭量(w)/%	n -H ₆ 容量/%		比表面积/(m ² /g)	
				新鲜催化剂	废催化剂	新鲜催化剂	废催化剂
NZB-1/22nm	46	90	4.24	12.70	7.03	436	263
ZB-3/3.4 μ m	44	80	1.51	12.25	6.03	392	196
ZB-5/18.8 μ m	20	80	0.24	11.73	3.39	348	124

表 10 新鲜催化剂与使用过的催化剂的吸附性能

样品	NZB-1(H) (22nm)		ZB-3(H) (3.4 μ m)		ZB-5(H) (18.8 μ m)	
	新鲜催化剂	废催化剂	新鲜催化剂	废催化剂	新鲜催化剂	废催化剂
2,2,3-TMB /%	64.0	17.4	5.5	0	0	0
n -H ₆ /%	100	100	100	100	100	98.5
3-MP/ %	100	96.9	100	93.3	100	85.6

2.3 催化分解噻吩

氢型纳米 ZSM-5 沸石分子筛在不同的温度下催化分解噻吩的能力见图 5。

由图 5 可见, 随着温度的升高, 噻吩脱除率增大。尾气的色谱分析表明, 噻吩被分解为 H₂S 和低碳烃而脱除。当温度超过 450℃后, 噻吩分子很难吸附在酸中心上并发生反应, 脱除率降低。以含 1000mg/kg 噻吩的苯为原料与工业酒精 (95%) 烷基化反应, 氢型纳米沸石与氢型微米沸石的性能比较见表 11。

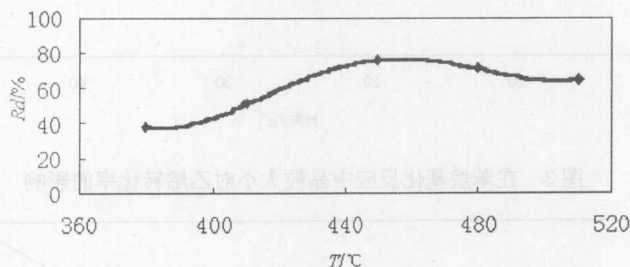


图 5 温度对纳米沸石分解噻吩能力的影响

表 11 含 1000×10^{-6} 的苯与 95% 的乙醇的乙基化反应结果

晶粒大小	t/h	C_E /%	S_2 /%	噻吩含量/ppm	
				新鲜原料	产物
20nm	98	18.58→17.51	94.08	1000	320
10 μ m	4	18.01→16.98	76.82	1000	580

C_E : 苯转化率; S_2 : 烷基化选择性, $S_2 = (\text{生成乙苯摩尔数} + 2 \times \text{二乙苯摩尔数}) / \text{反应的乙烯摩尔数}$

由表 11 可见: 焦化苯和乙醇烷基化反应活性降低活性约 1% 时纳米沸石运转时间为 98 小时, 而微米沸石只有 4 小时。纳米沸石的噻吩脱除率为 68%, 而微米沸石只有 42%。

3 超细沸石的应用

3.1 苯乙基化反应

以超细 ZSM-5 沸石为基质经过复合改性制成的 EB9401 催化剂, 在给定的操作条件下用于苯和乙烯气相烷基化连续运转 90 天, 乙烯转化率 (C_E %) 和烷基化选择性 (S_2 %) 均

大于 99%，远远优于用微米沸石制成的催化剂。

3.2 焦化苯的乙基化反应

焦化苯是炼焦副产，它含数百 mg/kg 单位的噻吩。以超细 ZSM-5 沸石为基质研制成功的 EB9308 催化剂，用于焦化苯（含噻吩 230mg/kg）和乙烯烷基化，经过连续运转 28 天，性能稳定。

3.3 苯酚的甲基化反应

苯酚和甲醇烷基化生成甲酚的反应催化剂失活很快，但超细 ZSM-5 沸石与微米沸石相比，活性稳定性有明显的改善，见图 6。

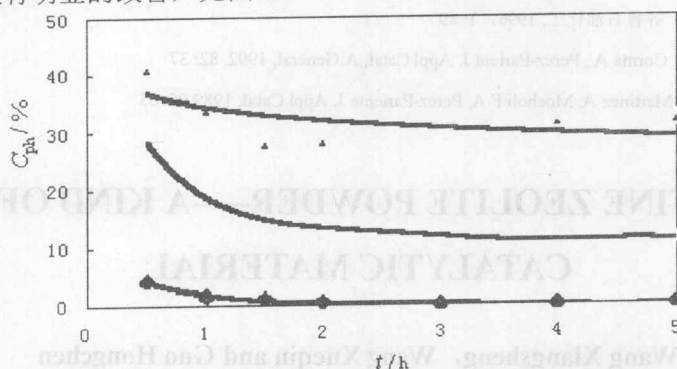


图 6 苯酚甲基化反应中 HZSM-5 的稳定性

◆ HZ1(3~4 μm); ■ NZB-1(22nm); ▲ HZ2:NZB-1 steamed in 500°C

3.4 选择烷基化合成对位烷基苯

择形选择烷基化合成对位烷基苯需要用大晶粒的中孔沸石（如 ZSM-5），因为一般认为通过调节沸石的酸性和扩散性能即可获得高对位选择性。通常必需满足的条件是：

$$1/K \ll R^2/D$$

即特征反应时间远远小于特征扩散时间。显然晶粒（R）大是有利于择形催化的，但是大晶粒催化剂转化率低，易积炭失活，这就严重影响了择形催化技术的工业应用。将超细 ZSM-5 沸石用于乙苯和乙烯选择烷基化制对二乙苯的探索实验表明：对二乙苯在三个异构体中的比例可达到 90%，而它的平衡组成为 28%~30%，这意味着超细沸石在择形催化领域有广阔的应用前景。

3.5 重油的催化裂化^[6]

据报道 100nmNaY 分子筛的催化活性是 1000nm 分子筛的十倍以上。将超细 Y 型沸石用作 FCC 催化剂，尤其在渣油和重油裂化方面具有活性高、生焦量低的优点，而且有利于高碳链分子的裂化，所生成的汽油具有高辛烷值。因为在催化裂化的同时，可以有效地催化低碳链烯烃的齐聚反应及烯烃异构化反应。一些发达国家已把它作为第四代 FCC 催化剂研制。

超细沸石粉末无疑是一种新型催化剂，同时也是一种高效吸附剂，对无机新材料的发展也有重要作用。

4 超细沸石的工业化

超细沸石作为新一代催化材料及作为一种新型无机材料必将在化学工业，材料工业发挥重要作用。但是要实现工业生产还有很多化学和工程问题急待解决。这主要有反应物的成胶、胶体的晶化、表面处理以及干燥焙烧、成型等技术。归根到底要合成出超细沸石，在分

离和使用过程中都要保证单分散, 不团聚, 这样才能发挥出超细粒子的特有功能。

参 考 文 献

- 1 王学勤, 王祥生. 石油学报(石油加工), 1994, 10(2): 38~48
- 2 王学勤, 王祥生. Proc Int Conf on Zeolites in China. 1995
- 3 王学勤. 纳米 ZSM-5 沸石的合成, 表征和催化性能研究:[学位论文]. 大连: 大连理工大学, 1997
- 4 Kajagopalam K, Peter A W, Edwards G C. Appl Catal, 1968, 23: 68
- 5 郭洪臣. 在改性 HZSM-5 沸石上乙苯乙烯选择乙基化合成对二乙苯的研究:[学位论文]. 大连: 大连理工大学, 1998
- 6 王博, 徐兴中, 刘文波. 齐鲁石油化工, 1996, 1: 49
- 7 Bonetto L, Cambor M A, Corma A, Perez-Parient J. Appl Catal, A:General, 1992, 82: 37
- 8 Cambor M A, Corma A, Martinez A, Mocholi F A, Perez-Pariente J. Appl Catal, 1989, 95: 65

ULTRAFINE ZEOLITE POWDER—A KIND OF NEW CATALYTIC MATERIAL

Wang Xiangsheng, Wang Xueqin and Guo Hongchen

(Open Laboratory of Comprehensive Utilization for Carbon Resources, Dalian University of
Technology, Dalian 116012)

Abstract In this paper, the catalytic and physical-chemical properties of ultrafine zeolite were introduced, especially the resistance to coke and sulfur properties. Moreover, some problems in the use of ultrafine zeolite as catalyst for hydrocarbon conversion and new material were investigated.

Keywords ultrafine zeolite, ZSM-5, alkylation of benzene with ethylene, methylation of phenol