

Ag-ZSM-5分子筛上乙醇氧化过程中积碳行为的研究*

Carbon Deposit on Ag-ZSM-5 Molecular Sieve in Ethanol Oxidation

李景林 李斌 梁宇宁 韦承谦

Li Jinglin Li Bin Liang Yuning Wei Chengqian

(广西大学化学化工学院 南宁市西乡塘东路10号 530004)

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Guangxi University,
10 East Xixiangtanglu, Nanning, Guangxi, 530004)

摘要 用不同银含量及不同硅铝比的 Ag-ZSM-5分子筛催化乙醇氧化成乙醛,采用高温氧化烧炭法考察了银含量、硅铝比及反应温度对催化过程中积炭行为的影响。结果表明:高 SiO₂/Al₂O₃时积炭较慢;Ag含量超过10%,对积炭速率影响不大;反应温度高时积炭速率减慢,但是选择性及转化率降低。研究发现 Sn改性的 Ag-ZSM-5分子筛具有较好的抗积炭能力。

关键词 积炭 ZSM-5 硅铝比

中图分类号 O 623.411; O 643.361

Abstract Ag-ZSM-5 was used to catalyze the oxidation of ethanol to acetaldehyde, and the effects of Ag content, Si/Al ratio and reaction temperature on carbon deposit behavior in the oxidation were examined by the high temperature oxidation. The results showed that carbon deposit was slow at high SiO₂/Al₂O₃ ratio, and there were no much affection on carbon deposit at over 10% of Ag content; and carbon deposit was slow at high temperature, but selectivity and conversion were slow. It was found that Ag-ZSM-5 with being improved Sn had a good resistance to carbon deposit.

Key words carbon deposit, ZSM-5, Si/Al molar ratio

Ag-ZSM-5催化乙醇转化为乙醛法与目前使用的浮石银、电解银法相比,具有成本低,制造催化剂工艺简单,催化温度低(593K),催化效率高,选择性高(98%以上)等一系列优点^[1]。但是在使用过程中易于积炭,造成催化效率下降,甚至失活,影响了该种催化剂的实用价值。

常用测定催化剂积炭量的方法是热重法^[2,3],可直接观察过程中催化剂重量变化。但对乙醇转化为乙醛的反应,由于产物中总有大量的水生成,沸石分子筛的强吸水性使得用这种方法测量积炭量时遇到困难。故而我们采用高温氧化烧炭法来研究 Ag-ZSM-5在催化过程中不同的硅铝比及不同Ag含量对积炭速率的影响,为合成该类催化剂寻找较好的条件。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

102G气相色谱仪(上海分析仪器厂),HL-2恒流

泵(上海沪西分析仪器厂),LW-4固定床微型反应器(天津绘图仪器厂),QF1904气体分析仪(上海玻璃仪器一厂),CO玻璃吸收塔,乙醛玻璃吸收塔,乙醇汽化装置(自制),钢瓶,减压阀,气体流量计。

1.2 试剂

盐酸(分析纯) 氢氧化钠(分析纯) SiO₂: Al₂O₃ = 25, 含银量分别为 5%, 10%, 15% (W%, 下同)的 Ag-ZSM-5分子筛(自制); SiO₂: Al₂O₃ = 38, 含银量分别为 5%, 10%, 15%的 Ag-ZSM-5分子筛(自制); SiO₂: Al₂O₃ = 48, 含银量分别为 5%, 10%, 15%的 Ag-ZSM-5分子筛(自制);乙醇(工业级, 95% V/V), 乙醛(40%, AR), 石英玻璃砂(20目~40目, 自制), 空气, 氧气(99%)。

2 实验方法

2.1 装柱

将各种型号的 Ag-ZSM-5分子筛研细,过100目筛,将筛下物经油压机压片,再研细过筛取60目~80目的颗粒装入内径6 mm的反应管中段,其上段和下段分别放入干净的4目石英砂。将反应管装入具有温

控的固定微型反应器中。

2.2 预处理

将固定微型反应器加热到 923K, 通入氮气预处理, 使催化剂及石英砂中的杂质全部排空。

2.3 反应

将反应器温度降到所需反应温度, 按一定的流速用恒流泵将乙醇泵入乙醇气化器中, 并按一定的氧醇比将空气预热后通入乙醇气化器中, 与气化乙醇充分混合后进入反应器反应, 反应后的气体用乙醛玻璃吸收塔将乙醛完全吸收, 尾气用 QF1904 分析仪分析 CO₂ 含量, 反应一定时间后将乙醛溶液取出分析。

2.4 吹柱

在反应温度下, 通入氮气, 将反应器中残存的反应物和产物吹净。

2.5 烧炭

将反应器温度上升到 923K 并通入氧气, 使 Ag-ZSM-5 中的积炭充分氧化成 CO₂, 气体用氢氧化钠溶液在 CO₂ 吸收塔中充分吸收, 用 QF1904 仪监测尾气不得出现 CO₂, 直至将 Ag-ZSM-5 中的积炭全部烧完。收集全部尾气并测量其中的 CO₂ 含量。

3 结果与讨论

3.1 Ag-ZSM-5 中硅铝比与积炭的关系

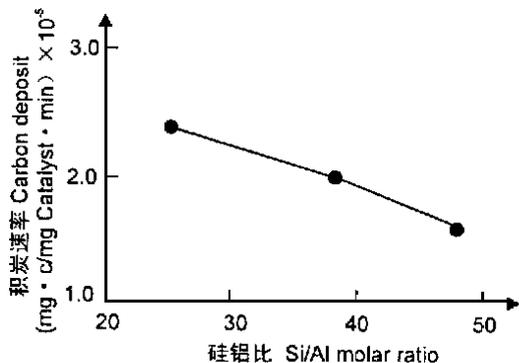


图 1 硅铝比和积炭速率的关系

Fig. 1 Correlation between Si/Al molar ratio and carbon deposit

由图 1 可以看出, 随着硅铝比的增大, 积炭速率会减小, 这是因为分子筛的总酸性随着硅铝比的增大而减小, 尤其是 L 酸的减小得更多。由于 L 酸的是生成积炭的主要原因, 导致硅铝比为 48 的催化剂的积炭速率是硅铝比为 25 的催化剂的积炭速率的 0.652 倍。因此, 选择高硅铝比的 ZSM-5 制成 Ag-ZSM-5 对减少积炭是有利的。

3.2 Ag-ZSM-5 中 Ag 含量与积炭的关系

取同一种硅铝比为 48 的 ZSM-5 制成含银量分别为 5%、10%、15% 的 Ag-ZSM-5 分子筛, 在 593 K, 乙

醇流量为 1.8×10^{-3} mol/min, 氧醇比为 0.442, 液体空速为 6.4 h^{-1} 的反应条件下进行积炭实验, 得出如图 2 所示的结果。

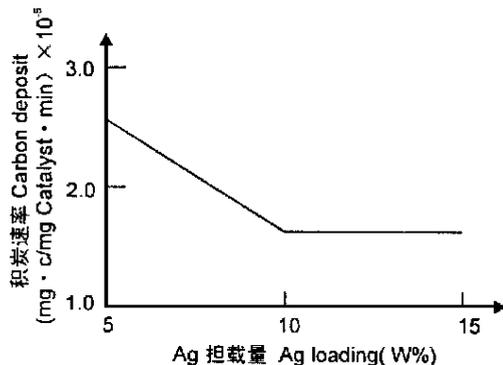


图 2 Ag-ZSM-5 分子筛上 Ag 含量与积炭的关系

Fig. 2 Correlation between Ag loading on Ag-ZSM-5 zeolites and carbon deposit

由图 2 可知, 当银含量超过 10% 时, 积炭速率与银含量基本无关, 而且转化率与选择性无明显增加。这是因为银含量增加并不能增加新的催化表面, 而是在原有的银表面再堆积一层银的结果。

3.3 反应温度与积炭的关系

在含银量 10% (W%) 的 Ag-ZSM-5 (48) 分子筛催化剂上, 乙醇流量: 1.8×10^{-3} mol/min, 空气流量: 92 (mL/min), 氧醇比: 0.442, 液体空速: 6.4 h^{-1} , 反应时间 3 h, 乙醇的转化率、乙醇的选择性、积炭速率和反应温度的关系如图 3 所示。

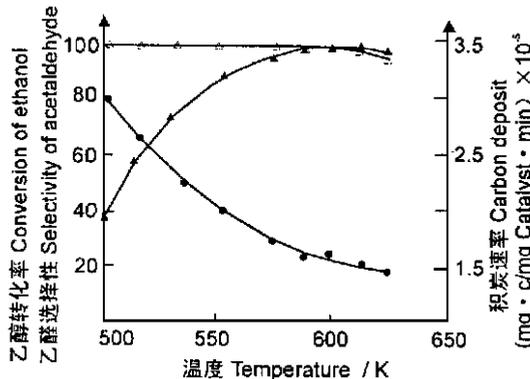


图 3 反应温度对转化率、选择性及积炭速率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on conversion selectivity carbon deposit velocity
—▲— Conversion of ethanol, —△— Selectivity of acetaldehyde, —●— Carbon deposit velocity

由图 3 看出, 在整个催化反应的温度范围内, 积炭现象都是存在的, 其原因是 Ag-ZSM-5 是一种具有大比表面的分子筛 ($392 \text{ m}^2/\text{g}$), 内部存在大量 $5. \times 10^{-8} \text{ cm} \times 5.6 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 的椭圆型具有 150° 的拐角通道, 具有很高的耐酸和耐热能力^[3,51], 是一种极好的催化剂载体。将可溶性银盐浸渍后经加热后还原可获

得在 ZSM-5 内外表面分布均匀且分散度极高的银催化剂,使这种 Ag-ZSM-5 具有极高的活性,使乙醇的催化温度由电解银的 923 K 下降到 593 K,成为极具催化潜力的催化剂,但是 Ag-ZSM-5 同时也是一种酸性催化剂,其中含有 B 酸和 L 酸中心,虽然在制造 Ag-ZSM-5 中可将大量的 B 酸掩盖失去酸性,但是 L 酸却仍有相当量存在。研究表明^[4],L 酸比 B 酸更易于积炭生成,其过程为 L 酸是使乙醇脱水后生成乙烯,而乙烯在催化剂表面酸中心作用下进行复杂的脱氢、异构化、聚合,构成复杂的杂多环芳烃,掩盖了外表面的活性中心,堵塞孔道,使 Ag-ZSM-5 失活。

当温度低时,银的催化能力弱,此时催化剂表现出积炭能力强;当温度升高后,银催化能力大大加强,使积炭能力减弱,但积炭现象仍然存在。

Ag-ZSM-5 上,积炭在高温下通过氧气氧化生成 CO₂ 后除去。我们通过监测得出积炭的氧炭比为 0.725~0.667 之间,也说明了此积炭主要是 L 酸形成的^[5]。

用 Ag-ZSM-5 催化乙醇生成乙醛的过程中,当催化剂上的积炭量达到 15%,表面积损失可达 49.5%,此时催化剂将失去实用价值。据此估算,反应条件下,催化剂的单次使用寿命为 15 h^[6]。

3.4 引入其他金属元素对 Ag-ZSM-5 积炭的影响

为了改善催化剂的性能,减小积炭速率,我们引入了其它金属元素,做成多金属元素的分子筛。我们先后引入了 Mg, Mn, Sn, K 4 种元素,制成 Ag-Mg/ZSM-5, Ag-Mn/ZSM-5, 并引入了 K 离子以中和 ZSM-5 的酸性,其中 Ag 在上述各催化剂中的含量保持 10% 不变。由表 1 可见, Ag-Sn/ZSM-5 的催化效果(选择性、转化率)最佳,而且积炭速率也明显降低。与银分子筛相比,其寿命可提高 10 倍以上,并且有较

好的再生能力。

表 1 金属原子改性 Ag-ZSM-5 分子筛对积炭速率的影响

Table 1 Effect of Ag-ZSM-5 modified by metal atoms on carbon deposit velocity

分子筛 Molecular sieve	积炭速率 Carbon deposit (mg 炭 /mg 催化 min) × 10 ⁵
Ag-Mg/ZSM-5	1.36
Ag-Mn/ZSM-5	1.47
Ag-Sn/ZSM-5	0.0185

反应条件 Reaction conditions: T= 593K, 乙醇流量 Ethanol flow: 1.8 × 10⁻³ mol/min, 空气流量 Air flow: 92 mL/min, 氧醇比 Oxygen/Ethanol: 0.442, 液体空速 Liquid space velocity: 6.4 h⁻¹

4 结语

Ag-ZSM-5 催化乙醇生成乙醛时具有高转化率、高选择性及高催化温度低的优点,但是积炭是使催化剂失活和难以实行工业化的一大障碍,选择高硅铝比的 ZSM-5 及加入 Mg, Mn, Sn 等元素,可以减少积炭速率。所以用高硅铝比的 ZSM-5 及采用复合金属制成的分子筛可以减慢积炭速率,延长催化剂的寿命,使其具有工业化前途。

参考文献

- 1 Lai Daorong, Li Jinglin, Huang Peifang. Ethanol Oxidation to Acetaldehyde over Ag-ZSM-5 Zeolite. J of Natural Gas Chem, 1994, 2: 211-218.
- 2 徐如人等. 沸石分子筛的结构与合成. 长春: 吉林大学出版社, 1987.
- 3 邓景发. 催化作用原理. 长春: 吉林科学技术出版社, 1984.
- 4 [日]田部浩三. 新固体酸和碱及其催化作用. 北京: 化学工业出版社, 1992.
- 5 [日]尾崎萃. 催化剂手册. 北京: 化学工业出版社, 1982.
- 6 刘金香. 热法研究甲醇在沸石催化剂上转化为低级烯烃过程中的积炭行为. 催化学报, 1985, 6 (3): 238-244.

(责任编辑: 蒋汉明 邓大玉)

法国开发出科学施肥软件

法国国家农业科学研究院和埃纳省农艺站合作开发出地区施肥软件。它可根据地区农业情况,对大面积耕作区的任何一小块土地提供施肥建议,包括计算磷、钾、钙等 8 种元素的施肥量,以及评估硼、铜、锌、锰等微量元素的不足或过量。

施肥软件由 10 个模块化的翻译引擎组成,可根据样品和使用者的要求进行单独设置。根据耕作实际需求或分析了连续耕作后的土壤情况后,软件可计算出磷、钾、钙的年施肥量及对种子进行石灰水处理的必要性;对于微量元素,软件可以诊断出土地因连续耕作出现的营养不良情况,给出预防和纠正毒性的建议。

研究人员认为,施肥软件的使用可系统地减少磷肥的施肥量。从长远看,它将有有益于对水面富营养化情况的控制。

(摘自《科技日报》1999年5月27日)