

# 天然丝光沸石催化剂用于甲醇氨化反应

冯长根 毛丽秋 张同来 矫庆泽<sup>#</sup> 蒋大振<sup>#</sup>

(北京理工大学机电工程学院 北京 100081 <sup>#</sup>吉林大学化学系 长春 130023)

**摘 要** 探讨了天然丝光沸石矿样作为甲醇氨化反应催化剂的可行性。实验结果表明, 该催化剂对此反应具有较高的催化活性及选择性。考察了温度和氨/甲醇比等反应条件对催化性能的影响, 并用真空吸附苯和  $\text{NH}_3$ -TPD 等对样品的吸附行为、酸性分别做了表征。

**关键词** 天然丝光沸石 甲醇氨化反应 催化活性 选择性

## Natural Mordenite Catalyst used on the Ammoniation of Methanol

FENG Changgen, MAO Liquiu, ZHANG Tonglai,

(Department of mechano-electronic Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

JIAO Qingze, JIANG Dazhen

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun 130023)

**Abstract** The feasibility of ammoniation of methanol was investigated with natural mordenite as catalyst. It showed both higher activity and good selectivity to DMA, less by-product (DME). The major factors affecting the catalytic properties such as reaction temperature and  $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  molar ratio were studied in detail. Adsorption of benzene in vacuum and  $\text{NH}_3$ -TPD were used to characterize the influences of dealumination on the adsorptive behavior and acidity, respectively.

**Key words** Natural mordenite, Ammoniation of methanol, Catalytic activity, Selectivity

脂肪胺在化工、采矿、医药、农业等领域中均有广泛用途, 低级脂肪胺( $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ )是化学产品和药品工业的重要中间物。目前传统工艺仍使用 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 作催化剂, 由于该工艺存在着产物分布差, 副产物多等问题, 从 60 年代起国内外致力于新型催化剂的研究与开发工作, 已报道的有硅镁催化剂<sup>[1]</sup>, 磷酸铝催化剂<sup>[2]</sup>, ZSM 系列<sup>[3]</sup>, 与碱土离子交换的合成丝光沸石<sup>[4]</sup>, 酸性氧化物<sup>[5]</sup>等, 目前国外用丝光沸石作活性组分已经实现工业化, 而用天然丝光沸石催化甲醇氨化反应尚未见文献报道。

本文探讨了吉林省东辽县天然丝光沸石矿样作为甲醇氨化反应催化剂的可行性。实验结果表明, 该催化剂对此反应具有较高的催化活性及选择性。

### 1 实验

#### 1.1 催化剂的制备

原矿为灰绿色, 经机械粉碎成不同粒度(10~200 目)的粉末。采用离子交换容量法测天然矿中丝光沸石的含量, 常规化学分析法测硅铝比, 等离子体光谱法测其它物质的含量。将原矿(M-

0)粉末置于 250mL 锥形瓶中, 按固液比  $s/l=1/7$  加入 5mol/L 的 HCl, 回流交换 2h, 倾去上层清液, 用蒸馏水洗涤两次, 留下少许样品, 其余样品再按  $s/l=1/7$  加入 5mol/L 的 HCl, 回流交换 2h, 如此重复六次, 最后过滤, 洗至无  $Cl^-$  为止, 100℃烘干, 分别制得 1~7 次的脱铝样品。

## 1.2 催化活性评价

甲醇氨化反应在常压固定床反应器上进行, 催化剂 0.5~1.5g (40~60 目), 置于反应管中, 于反应温度下用氨气活化 1h, 由微量进料器按一定的反应物进料比加入甲醇, 氨气由液氨钢瓶提供, 产物用冰盐浴冷却收集, 每 0.5h 各取气、液相产物分析。采用北京分析仪器厂生产的 SP-2305 型气相色谱仪, 热导池检测, 用日本产 C-RIB 微分记录仪按校正面积归一化进行定量分析。

## 1.3 催化剂的物性测定及表征

真空吸附苯测定催化剂的吸附性质;  $NH_3$ -TPD 测定催化剂的酸量。

# 2 结果与讨论

## 2.1 脱铝样品的化学组成分析

沸石中的铝量往往与酸性相对应, 而醇氨反应又与催化剂的酸性密切相关, 因此, 为了达到某一催化效果往往要对沸石改性, 其中脱铝是改变沸石催化性质的重要手段之一。它除了调变沸石的结构外, 相应地也调变沸石的酸性性质。原矿(M-0: 丝光沸石含量为 92.2%) 经 1~7 次 5mol/L 的 HCl 处理后的化学组成见表 1。随着酸处理次数的增加, 样品的 Si/Al 比逐渐增大。

表 1 天然丝光沸石经 1~7 次酸处理后的化学组成/(wt)%

样品	Si/Al	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	$D_{Al}/\%$
M-0	5.53	75.67	11.64	2.30	0.73	4.240	0.059	--
M-1	9.95	76.69	6.55	0.49	0.19	0.240	0.048	43.73
M-2	11.48	85.34	6.32	0.46	0.16	0.180	0.039	45.70
M-3	13.86	86.57	5.31	0.43	0.16	0.140	0.030	54.38
M-4	14.42	86.67	5.11	0.33	0.13	0.120	0.029	56.10
M-5	14.44	86.81	5.11	0.32	0.11	0.091	0.028	56.10
M-6	15.36	87.12	4.82	0.30	0.09	0.087	0.028	58.59
M-7	16.31	88.46	4.61	0.28	0.06	0.076	0.027	60.40

$D_{Al}$ : 脱铝率

## 2.2 吸附测量分析

为了考察酸处理对天然丝光沸石吸附性质的影响, 采用苯分子(动力学直径为 0.60nm)作为吸附质, 相对压力  $p/p_B$  ( $p$  为测量时的压力,  $p_B$  为吸附质的饱和蒸汽压)为 1.0 时, 样品的吸附结果示于表 2。

可以看出, 苯分子在 HM(合成丝光沸石)上的吸附量为 2.77(wt)%, 这与文献报道值 1.3(wt)%~2.7(wt)%<sup>[6,7]</sup>相吻合, 可见其属于典型的小孔吸附行为的丝光沸石。

表 2 样品的吸附结果

样 品	HM	M-0	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6	M-7
硅 铝 比	5.56	5.53	9.95	11.48	13.86	14.42	14.44	15.36	16.31
吸附量/(wt)%	2.77	1.30	2.84	6.79	5.98	4.11	4.56	3.82	2.75
孔容/(cm <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	0.032	0.015	0.032	0.077	0.068	0.047	0.052	0.043	0.031

原矿样品(M-0)对苯的吸附量为 1.30(wt)%, 当脱铝率为 43.7%时, 一次酸处理样品 M-1 对

苯的吸附量为 2.84(wt)%。随着脱铝的进行, 孔道更加光滑和畅通, 有些小孔消失等均使苯吸附量迅速上升, 在脱铝率为 45.7% 时达到最大值[6.79(wt)%], 说明抽提初期主要是脱除非骨架铝; 接下来,  $H^+$  主要进行阳离子交换和溶解部分骨架铝。阳离子的部分除去能改善沸石的吸附性能, 而溶解骨架铝一方面可使孔径增大而提高扩散速度, 另一方面又使沸石中的阳离子密度降低, 从而降低对苯的吸附量, 且溶解铝而生成的无定形物若不能及时除去, 会使孔径减小而降低扩散速度, 导致苯吸附量又从最高点开始下降。

### 2.3 催化剂催化甲醇氨化反应的工艺条件

2.3.1 反应温度对催化活性的影响 甲醇和氨反应的主要产物为甲胺(MMA)、二甲胺(DMA)、三甲胺(TMA)和水, 副产物为二甲醚(DME)。在氨/甲醇比为 1:1, 催化剂 1.5g (40~60 目), 空速  $0.37h^{-1}$  下, 不同反应温度下催化剂的活性见表 3。可以看出, 原矿在 623~673K 区间内均表现良好活性, 反应温度升高, 甲醇转化率提高; 但当  $T > 683K$ , 转化率不再升高, 这是催化剂在高温下结焦所致。主要产物二甲胺的选择性在 673K 达到最大值, 甲胺的选择性随温度升高而降低; 但  $T > 703K$  时又略有增加, 这可能是由于高温结焦导致沸石孔道进一步减小, 更有利于小分子甲胺的生成。

表 3 天然丝光沸石催化剂催化活性与温度的关系

反应温度/K	CH <sub>3</sub> OH 转化率/%	产物选择性(S/%)			
		MMA	DMA	TMA	DME
623	95.0	69.1	26.3	4.2	0.5
643	96.2	68.9	26.1	4.6	0.4
663	97.5	62.5	29.9	7.1	0.5
673	98.6	55.3	34.4	9.8	0.5
683	90.9	52.2	28.3	16.7	2.8
703	84.6	63.4	23.3	12.5	0.9
723	87.3	66.1	20.9	12.6	0.4

2.3.2 氨与甲醇比对催化剂催化活性的影响 在 673K, 空速  $0.37h^{-1}$ , 催化剂用量 1.5g 下, 改变反应物的进料比, 考察其对甲醇氨化反应活性的影响, 结果见表 4。随着反应物中氨的增加(氨/醇比为 1:1 例外), 甲醇转化率提高, 甲胺的选择性也随之增大, 二甲胺和三甲胺的选择性随之降低, 副产物二甲醚的选择性呈升高趋势。

表 4 氨/醇比对催化剂活性的影响

n(NH <sub>3</sub> ):n(CH <sub>3</sub> OH)	CH <sub>3</sub> OH 转化率/%	产物选择性(S/%)			
		MMA	DMA	TMA	DME
5:1	100.0	87.0	10.2	0.3	2.5
4:1	99.2	80.7	14.5	1.1	3.7
3:1	96.9	76.1	19.9	3.0	1.0
2:1	95.6	74.2	20.4	4.2	1.2
1:1	98.6	55.3	34.4	9.8	0.5

2.3.3 脱铝样品的催化活性 表 5 列出了一些脱铝样品的 NH<sub>3</sub>-TPD 实验结果和催化活性, 不难看出, 无论是合成还是天然丝光沸石, 都存在两种强度的酸中心; 酸抽提后, 样品酸量下降, 酸强度( $T_{max}$ )增加(685→721K), 催化活性降低, 活性和酸量间存在对应关系。

以上结果表明: 天然丝光沸石催化剂对甲醇的氨化反应具有较高的活性及选择性, 甚至可

以和合成的丝光沸石相媲美，这可能与其中等强度的酸中心有关。

表 5 脱铝样品的催化活性和 TPD 结果

催化剂	Si/Al	$T_{\max}/K$	$T_{\min}/K$	氨脱附量/ (mmol · g <sup>-1</sup> )	CH <sub>3</sub> OH 转化率/%	产物选择性(S/%)			
						MMA	DMA	TMA	DME
M-0	5.53	685	588	1.14	95.5	87.2	11.7	0.9	0.2
M-2	11.48	692	590	0.86	71.4	86.1	12.3	1.0	0.6
M-4	14.42	721	611	0.53	32.1	83.2	13.6	2.6	0.7
M-7	16.31	721	617	0.47	30.9	77.0	17.4	5.6	1.0
HM	5.56	723	515	1.84	96.2	72.2	19.2	5.2	3.4
Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	668	582	0.94	75.4	68.8	13.7	7.8	9.8

反应条件: 673K, n(NH<sub>3</sub>):n(CH<sub>3</sub>OH)=3:1, 催化剂 0.96g, 空速 0.59h<sup>-1</sup>

### 参考文献

- [1] Stach H, Jersohewitz H G, Lohse U et al. J. Phys. Chem., 1992, 96: 3473~3486.
- [2] Basila M R, Kantner T P. J. Phys. Chem., 1966, 70: 5~12.
- [3] 武克瑞, 姚秀芝. 石油化工, 1987, 16(1): 7~12.
- [4] 王军, 张盈珍. 精细石油化工, 1993, 5: 23~26.
- [5] Isao Mochida, Akinori Yasutake, Hiroshi Fujitsu et al. J. Catal., 1983, 82: 313~321.
- [6] 茅祖兴, 冯锦江. 沸石矿物与应用研究. 北京: 中国科学院地质研究所编, 1979: 76.
- [7] 沈剑平. 吉林大学博士学位论文. 长春, 1995.