

HZSM-5 分子筛的改性对异丁烯直接胺化的研究

马云飞 金杏妹*

(华东理工大学工业催化研究所 上海 200237)

摘 要 以离子交换法改性的 HZSM-5 分子筛催化异丁烯直接胺化反应, 利用微分反应考察了硼、镓杂原子对反应活性的影响, 由 TPD 技术考察了杂原子的引入对 HZSM-5 分子筛酸性质的影响。

关键词 HZSM-5 异丁烯 胺化

Modification of HZSM-5 Zeolite to Direct Amination of Isobutene

Ma Yunfei, Jin Xingmei

(Research Institute of Industrial Catalysis, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Modified catalysts by ion exchange with HZSM-5 zeolite were used for the catalytic amination of isobutene. The effect of introduction B, Ga atom to the zeolite on the activity of catalyst were investigated by means of differential reaction. and the the influence of hybrid atom on the acidity of zeolite were examined by NH_3 -TPD technique.

Key words HZSM-5, Isobutene, Amination

HZSM-5 分子筛具有独特的孔道结构, 良好的择形催化能力, 较高的比表面积, 以及较强的热稳定性^[1], 工业生产中常通过杂原子改性的方法, 优化 HZSM-5 的催化性质。以适用于乙醇脱水、醛氨缩合、芳构化、胺化等领域。

叔丁胺是用途广泛的精细化学品, 传统的方法采用多步合成, 分离负担较重, 且涉及的原料及中间物都有毒, 易造成环境污染。若采用异丁烯直接胺化一步加成反应, 没有任何副产物, 为环境友好的工艺。但该反应受热力学条件的限制, 在高温低压下平衡转化率低^[2]。近年国外许多公司对该反应作了探索性研究^[3,4]。以寻求热力学条件有利的低温区域具胺化活性的催化剂。

本文通过元素掺杂的方法改变 HZSM-5 的催化性能, 以获取对异丁烯胺化催化剂研制有用的信息。

1 实验

1.1 催化剂制备方法

配制一定浓度的硼酸, 硝酸镓溶液, 分别采用离子交换法负载硼或镓原子, 以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为粘结剂, 经成型、焙烧, 制取催化剂样品。采用化学分析法测定催化剂上硼和镓的负载量。

马云飞 女, 25 岁, 硕士研究生, 现从事异丁烯直接胺化反应的研究工作。*联系人, E-mail:jxm@ecust.edu.cn

1.2 催化剂的活性测定

异丁烯胺化反应是在内径为 6mm 的不锈钢固定床微分反应器中进行的, 考察了不同因素对异丁烯转化率的影响。

1.3 催化剂的表征: NH_3 -TPD 实验

2 结果与讨论

2.1 反应空速的影响

以离子交换法制得含硼 1.5%(质量百分数)的 HZSM-5 催化剂, 记为 1#, 在氨烯比为 1.5:1、温度 200°C 、0.1MPa 条件下, 反应空速与反应转化率的关系如图(1)所示, 由图可见在其它条件一定时, 增加异丁烯的空速, 转化率下降。本文选用在 150h^{-1} 空速条件评价催化性能。

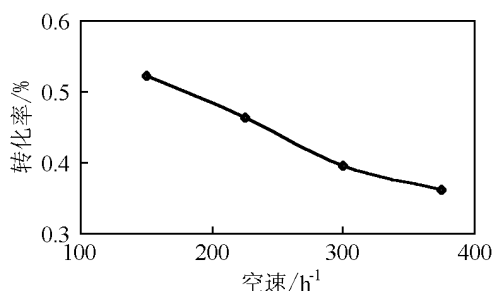


图 1 反应空速对转化率的影响

fig.1 Effect of space velocity on the conversion

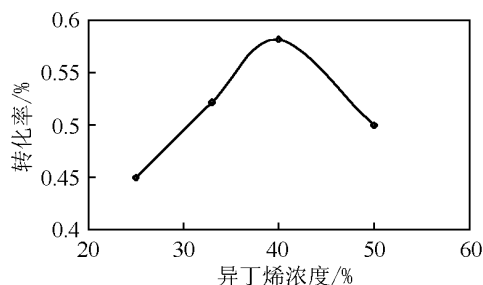


图 2 异丁烯浓度对转化率的影响

fig.2 Effect of the density of isobutene on the conversion

2.2 异丁烯浓度的影响

选用 1# 催化剂, 在异丁烯的空速 150h^{-1} 、温度 200°C 、0.1MPa 条件下, 考察异丁烯浓度对反应活性的影响。由图(2), 可见随着异丁烯浓度的增大, 转化率先增加后减小, 在异丁烯浓度达到 40%(氨烯比 1.5:1)时, 反应转化率最大。可能当异丁烯浓度过小时, 大量的氨气减少了异丁烯与催化剂表面活性位的接触机率, 阻抑催化活性的发挥; 当异丁烯浓度过大时, 受热力学限制, 其转化率也将下降。所以氨烯比以 1.5:1 为最佳。

2.3 反应温度的影响

在氨烯比 1.5:1、异丁烯空速 150h^{-1} 、0.1MPa 条件下, 考察温度对 1# 催化剂催化性能的影响。结果如图(3)所示。

由热力学分析可知, 异丁烯胺化反应的温度与平衡转化率的关系如图(4)所示, 温度越低, 平衡转化率越高, 但对分子筛催化剂而言, 温度越低, 活性越低, 二种因素相互消长的结果, 使其转化率与温度的关系如图(3)所示, 在 210°C 时转化率最高。当温度低于 180°C 时, 基本不显示胺化活性, 这可能是在室温条件下质子和骨架中的氧相互作用形成了羟基, 难以形成游离的 H^+ , 当温度逐渐升高时, 羟基慢慢被极化, 形成 B 酸中心。但当温度高于 220°C 时, 由于受热力学限制, 制约了胺化反应的进行。

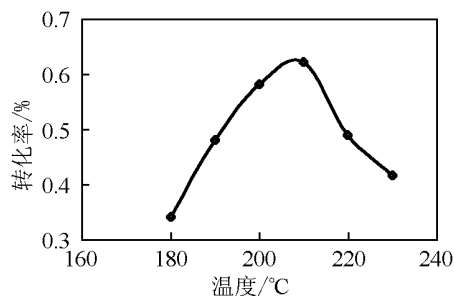


图3 温度对转化率的影响

fig.3 Effect of temperature on the conversion

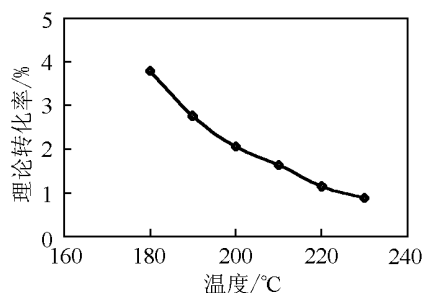


图4 温度对平衡转化率的影响

fig.4 Effect of temperature on the balance conversion

2.4 催化剂改性对活性的影响

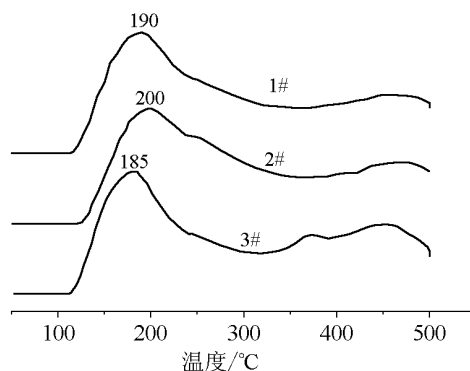
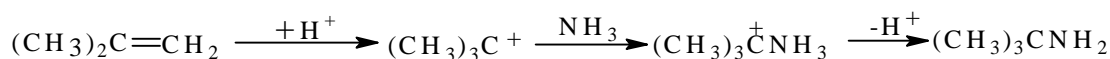
在异丁烯的空速 150 h^{-1} 、氨烯比为 1.5:1、 210°C 、 0.1MPa 条件下，考察了不同杂原子改性分子筛的反应活性，结果见表 (1)。

表 1 催化剂 1#、2#、3#对反应转化率的影响

Tbl.1 Effect of modification on the catalytic activity

试样号	组份	杂原子含量/质量百分数	转化率/%
1#	B/HZSM-5	1.50%	0.6222
2#	Ga/HZSM-5	1.81%	0.5563
3#	HZSM-5	无	0.5355

由表(1)可知，由硼酸进行离子交换的 HZSM-5 活性最高。图(5)为这三种催化剂的 NH_3 -TPD 谱图。由图(5)可见，不同改性的 HZSM-5 的 NH_3 -TPD 谱图均出现二个脱附峰($180^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 的峰 I 与 450°C 左右的峰 II)。由热力学分析可知，唯有 $180^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 左右的峰 I 与异丁烯胺化的催化性能有关。这也说明了为什么催化剂在 180°C 才显示出活性，可能因为低于 180°C 时，弱酸中心大部分被氨气所吸附；直到 180°C 以上时，氨气才脱附，暴露出的活性位与烯烃形成新的物种，有利于亲核反应的进行^[5]。可能反应机理如下：

图5 催化剂 1#、2#、3#的 NH_3 -TPD 图fig.5 NH_3 -TPD spectra of catalyst 1#, 2#, 3#

由 TPD 图还可以看出, 经过改性的 HZSM-5 分子筛的峰 I 的脱附温度升高, 分别由原来的 185°C 升到 190°C、200°C。可以看出 B、Ga 交换的 HZSM-5 具有相对较高的脱附温度。这可能是经过离子交换, 硼镓杂原子进入分子筛孔道内部, 增加了酸强度, 且酸强度的顺序为 Ga/HZSM-5>B/HZSM-5>HZSM-5, 与 Martens 报道的相一致^[6]。酸强度的适当提高, 可以使被吸附的反应物更好的活化, 降低反应能垒, 从而促进反应的进行, 但是强度若过高, 则使氨气很难脱附, 抑制了胺化反应的进行。因而尽管 Ga/HZSM-5 的酸强度最高, 但其胺化性能不如 B/HSM-5。

3 结论

异丁烯在 HZSM-5 固体酸催化作用下, 在 0.1MPa 的反应压力下, 反应温度以 210°C, 氨烯比 1.5:1, 异丁烯空速 150h⁻¹ 的条件下进行为佳。用硼和镓对 HZSM-5 分子筛进行改性, 改变了酸强度, B/HZSM-5 分子筛的催化效果较好。

参考文献

- [1] 徐如人, 庞文琴, 屠昆岗 等 编著. 沸石分子筛的结构与合成. 吉林大学出版社, 1987: 38.
- [2] 金杏妹, 郭世卓, 黄佩玲 等. 化学世界, 2002, 43(10): 514~518.
- [3] J F Knifton, N J Grice. EP: 469719[P], 1990.
- [4] E Karsten, K Rudolf, D Matthias. US: 6350914B1[P], 2002.
- [5] F John, J Neal. US: 5304681[P], 1994.
- [6] J A Martens, W Souverijns, W Van Rhyn et al. Handbook of Heterogeneous catalysis. New York: wiley, 1997: 324.