

# 丝光沸石择形催化合成甲胺反应的性研究

丁 蓓<sup>1</sup> 崔 群<sup>2</sup> 褚睿智<sup>2</sup> 姚虎卿<sup>2</sup>

(1. 江苏省建筑科学研究院建筑材料研究所, 南京 210002; 2. 南京工业大学化工学院, 南京 210009)

**摘要:** 制备了经阳离子改性的合成丝光沸石催化剂; 以氨和甲醇为原料, 在常压固定床上进行了合成甲胺反应研究, 考察了工艺条件对催化剂催化性能的影响, 并通过正交试验筛选出最佳工艺条件。结果表明: 经钙、镁离子交换的丝光沸石催化剂具有较高活性和良好选择性, 甲醇转化率 > 90%, 对二甲胺的单程选择性 > 40%。自制的这种钙离子改性丝光沸石催化剂 (CaHM) 的催化性能优于目前国内工业化的甲胺生产催化剂, 而且 CaHM 是经添加粘接剂焙烧成型的样品, 可直接供产品的中试放大。

**关键词:** 甲胺; 丝光沸石; 择形催化; 离子改性

中图分类号: TQ424.23

文献标识码: A

## Synthesis of shape-selective methylamines catalyzed by mordenite

DING Bei<sup>1</sup>, CUI Qun<sup>2</sup>, CHU Rui-zhi<sup>2</sup>, YAO Hu-qin<sup>2</sup>

(1. Jiangsu Research Institute of Building Science, Nanjing 210002, China;

2. College of Chemical Technology, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

**Abstract:** The selective synthesis of methylamines from ammonia and methanol using cation-modified mordenite as catalysts on the atmospheric pressure fixed bed was studied. The results show that the mordenites modified by  $\text{Ca}^{2+}$  or  $\text{Mg}^{2+}$  both have high activities wherein the conversion of methanol to monomethylamine, dimethylamine, and trimethylamine is greater than 90% on a carbon basis and high selectivity wherein the single pass yield of dimethylamine is around 40%. The influence of reaction condition on results was also considered and the best reaction condition was screened out by orthogonal test. The catalytic performance of mordenite exchanged by calcium ion is superior to the domestic commercial product. This CaHM was prepared by being roasted with adhesive, and can be directly used in pilot plant.

**Key words:** methylamine; mordenite; shape selective catalysis; cation modification

甲胺是基本有机合成的重要产品之一, 也是重要的有机化工原料, 包括一甲胺 (MMA)、二甲胺 (DMA) 和三甲胺 (TMA)。一甲胺主要用于农药、染料、表面活性剂等的生产; 二甲胺可用于制造二甲基甲酰胺溶剂、农药、医药、炸药等; 三甲胺用作农药、饲料等的原料。传统的甲胺工业生产方法一般是采用甲醇和氨为原料的高压气相反应, 用硅酸铝与氧化钪、氧化镁等非晶质固体酸为催化剂经固定床绝热反应而成, 产物分布受热力学控制。反应平衡中, 一甲胺、二甲胺和三甲胺的热力学分布为 17:21:62, 与市场对 3 种甲胺的需求比例不协调。20 世纪 70

年代以来, 美、日、德、英等国开始研究开发具有高活性及对二甲胺具有高选择性的催化剂<sup>[1~8]</sup>, 现在沸石催化剂应用于甲胺合成已成为研究的重点。近年来国内上海石化所、中国科学院大连化物所和南昌大学等进行了沸石择形催化合成甲胺的研究<sup>[9~13]</sup>。

笔者以择形催化理论为基础, 通过各种阳离子改性处理, 添加粘结剂、加工成型、焙烧制得能够对甲胺合成反应具有较高活性和选择性的沸石择形催化剂; 在自制的常压固定床单管反应器催化剂评价装置上, 对自制催化剂的反应活性和合成甲胺的选择性及工艺条件进行了实验研究。

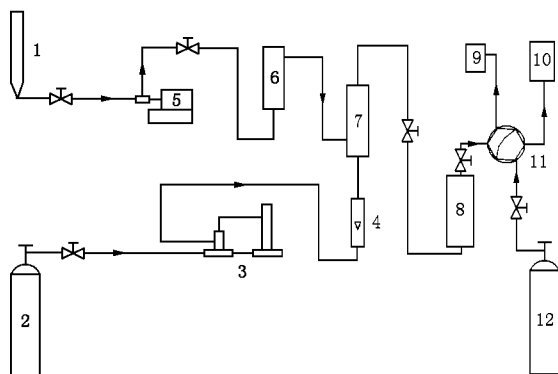
## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备方法

NaM 为钠型的合成丝光沸石原粉,其单胞组成为  $\text{Na}_8[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{40}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 。HM 是由 NaM 经多次铵交换产物在马弗炉中焙烧得到的氢型丝光沸石, MgM 是对 HM 进行镁溶液离子交换后制得;用同样的方法制得 KNaHM、CaHM 样品, KNaM 样品是由钠型丝光沸石原粉直接经 K、Na 溶液交换制得。各种处理样品分别添加适量粘接剂,经加工成型、焙烧得相应的催化剂。

### 1.2 实验装置与流程

催化剂的催化性能评价是在自建的连续反应在线分析单管反应装置上进行的(图 1),常压固定床反应器为长 320 mm,外径 28 mm,内径 21 mm 的不锈钢管。催化剂装填量一般为 8~9 g。经过 1 h 氨活化后,用计量泵(WZJ-1 型)将甲醇送入反应系统。甲醇汽化后与氨气在混合室中混合,进入反应器反应。产物由六通阀定时取样分析,反应尾气用硫酸吸收。本实验采用气相色谱法在线分析气相产物,色谱仪为上分 102G 气相层析仪,热导池检测器,CDMC-1EX 色谱数据处理机,氢气作载气,采用修正的面积归一法。



1—醇计量管;2—氨气钢瓶;3—稳流阀;4—转子流量计;  
5—微型计量泵;6—气化室;7—混合室;8—反应器;  
9—气体吸收系统;10—气相色谱;11—六通阀;12—氢气钢瓶

图 1 催化剂评价装置示意图

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的催化性能

表 1 列出的是自制催化剂和传统催化剂  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  及目前国内已工业化的 A-26 催化剂的催化反应性能。其中  $X$  为甲醇的转化率,  $S_i$  为产物甲胺选择性( $i$  代表一甲胺,二甲胺或三甲胺),  $V_{\text{LHS}}$  为甲醇

的液相空速,  $Z$  代表进料中  $n(\text{NH}_3):n(\text{CH}_3\text{OH})$ 。

表 1 样品的催化性能

样品	反应温度/ $^{\circ}\text{C}$	$V_{\text{LHS}}/\text{h}^{-1}$	$X/\%$	$S_i/\%$		
				MMA	DMA	TMA
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	405	2.09	86.52	32.19	21.98	45.84
A-26	417	2.35	85.94	54.96	28.11	16.93
NaM	381	2.12	87.28	40.64	25.36	34
HM	389	2.26	88.49	40.75	40.38	18.86
KNaHM	373	2.37	85.68	54.01	28.24	17.76
KNaM	412	2.28	78.29	48.95	29.88	21.17
CaHM	410	2.18	93.64	45.76	40.77	13.48
MgHM	400	2.29	92.2	49.6	32.82	17.59

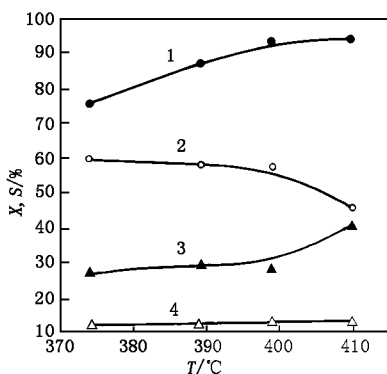
注:  $n(\text{NH}_3):n(\text{CH}_3\text{OH}) = 2.1 \sim 2.2$ 。

表 1 表明,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  和丝光沸石原粉催化剂共同的特点是择形效应很差, HM 无论在反应活性还是选择性方面都有了很大的提高,已经接近了国内 A-26 型催化剂, K、Na 离子改性的丝光沸石的反应活性均比 HM 低;丝光沸石原粉直接交换制得的 KNaM 的择形效应也不明显。经 Ca、Mg 改性的丝光沸石不但择形效应明显,对于二甲胺具有高的选择性,而且还表现出较高的活性。这是因为经过阳离子改性的丝光沸石,由于阳离子的存在减小了沸石的有效孔径,从而强化了沸石的择形效应,使得比二甲胺体积大的三甲胺分子难以脱出沸石孔道,抑制了三甲胺的形成。由于钙离子的体积大于镁离子的体积,经钙离子改性丝光沸石孔道的有效孔径相对减小,所以钙离子改性丝光沸石的择形效应比镁离子改性的丝光沸石明显。同时由于  $\text{NH}_4^+$  在  $400^{\circ}\text{C}$  在催化剂表面上无吸附,只有甲醇可能质子化,钙或镁离子的引入增强了沸石晶穴的静电场作用或酸性作用,加快了  $\text{H}^+$  的转移速度,从而体现出较一价阳离子钾、钠好的催化活性。

### 2.2 反应温度对催化剂活性和选择性的影响

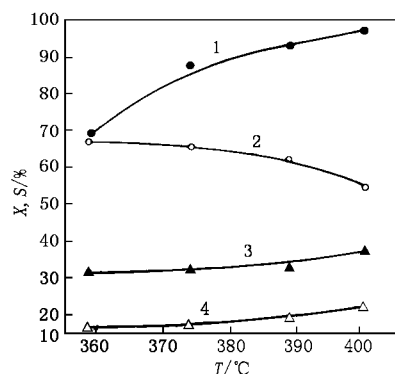
试验选取活性和选择性都比较好的钙型和镁型催化剂,考察反应温度、甲醇的液相空速和反应物进料比( $Z$ )这些工艺条件的变化对催化剂的活性和选择性的影响。图 2 和图 3 表明,反应温度的变化对于甲醇的转化率和产物的选择性有很大的影响。随着反应温度升高,甲醇转化率明显提高,但当高于  $400^{\circ}\text{C}$ ,转化率增幅减缓,一甲胺减少,二甲胺和三甲胺增多。说明随着反应温度的升高,3 种甲胺在沸石孔道中的扩散系数更加接近,三甲胺更容易从孔道中脱出进入生成物体系,造成三甲胺随反应温度

升高而增多,这也体现了沸石的择形催化效应。对于 CaHM,当高于 400℃,主要产物二甲胺随温度的升高增加很快,410℃时达到 40.77%,一甲胺减少,而同时三甲胺增加很少,几乎为一条直线,说明在反应活性高的温度区域内,CaHM 很好地抑制了三甲胺的生成,择形效应非常明显。对比表 1 可以发现,以 MgHM 为催化剂时,虽然在高于 390℃时主要产物二甲胺也随温度的升高而增加,但三甲胺的增幅同样很大,说明 MgHM 的择形效应要比 CaHM 差,在反应活性高的温度区域尤为明显。综合考虑催化剂的活性和选择性,MgHM 和 CaHM 催化剂适宜的反应温度分别为:390~410℃和 400~420℃。



1— $X_{\text{MeOH}}$ ; 2— $S_{\text{MMA}}$ ; 3— $S_{\text{DMA}}$ ; 4— $S_{\text{TMA}}$   
 $V_{\text{LHS}} = 2.18 \text{ h}^{-1}$ ,  $Z = 2.26$

图 2 温度对 CaHM 催化性能的影响



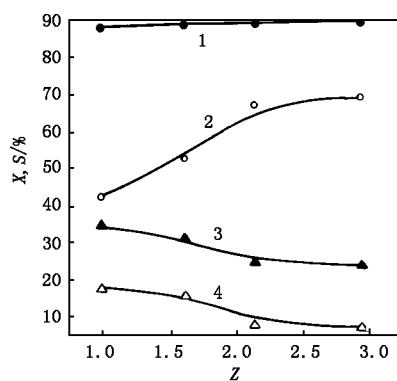
1— $X_{\text{MeOH}}$ ; 2— $S_{\text{MMA}}$ ; 3— $S_{\text{DMA}}$ ; 4— $S_{\text{TMA}}$   
 $V_{\text{LHS}} = 2.29 \text{ h}^{-1}$ ,  $Z = 2.18$

图 3 温度对 MgHM 催化性能的影响

### 2.3 反应物进料比对催化剂活性和选择性的影响

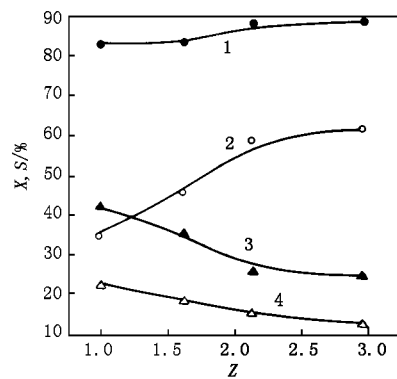
根据甲胺合成反应的反应机理,反应物进料比对于反应活性和选择性的影响也是非常显著的。图 4 和图 5 表明,随着  $Z$  变大,甲醇转化率提高,但在此反应温度下,由于催化剂活性高,甲醇转化率的变

化并不明显,一甲胺增加,二甲胺和三甲胺减少。对比 2 个图可以发现,在  $Z < 2.0$  时,产物的选择性变化很大,说明在反应物进料比较小的区域内,反应物进料比的增大加快了生成一甲胺的反应速度,相对减少了参与后两步反应的甲醇量,催化剂的择形效应不明显。因此为了提高目的产物二甲胺的选择性,应适当降低反应物进料比。在本实验条件下,适宜的  $Z$  为 1.0~1.5。



1— $X_{\text{MeOH}}$ ; 2— $S_{\text{MMA}}$ ; 3— $S_{\text{DMA}}$ ; 4— $S_{\text{TMA}}$   
 $T = 398 \sim 399^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{LHS}} = 3.13 \text{ h}^{-1}$

图 4 反应物进料比对 CaHM 催化性能的影响



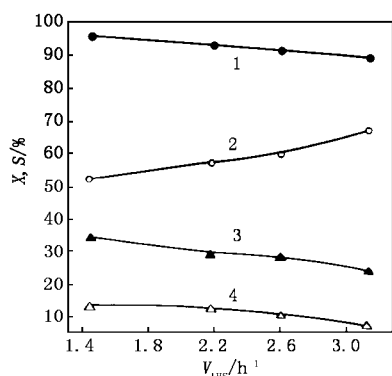
1— $X_{\text{MeOH}}$ ; 2— $S_{\text{MMA}}$ ; 3— $S_{\text{DMA}}$ ; 4— $S_{\text{TMA}}$   
 $T = 400 \sim 401^\circ\text{C}$ ,  $V_{\text{LHS}} = 3.09 \text{ h}^{-1}$

图 5 反应物进料比对 MgHM 催化性能的影响

### 2.4 甲醇液相空速对催化剂活性和选择性的影响

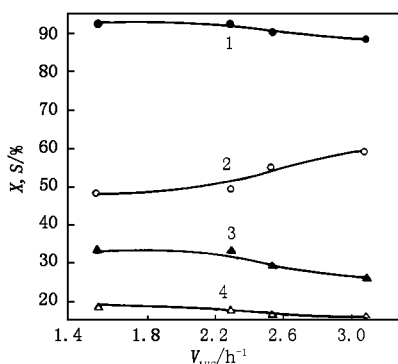
甲醇液相空速的变化对反应活性和选择性的影响和反应物进料比对反应的影响大体有着相同的规律。图 6 和图 7 表明,随着甲醇液相空速的增大,甲醇转化率降低,一甲胺逐渐增加,二甲胺和三甲胺逐渐减少,当  $V_{\text{LHS}} < 2.3 \text{ h}^{-1}$  时,甲醇的转化率和 3 种甲胺选择性的变化不明显,而当  $V_{\text{LHS}} > 2.3 \text{ h}^{-1}$  时,甲胺选择性的变化显著,说明甲醇进料增大,促进了二甲胺和三甲胺的生成,三甲胺选择性明显增加。

由此可见,为了使得二甲胺具有较高的选择性, MgHM 和 CaHM 催化剂适宜的  $V_{LHS}$  为 1.5 ~ 2.3 和 1.4 ~ 2.2  $h^{-1}$ 。



1— $X_{MeOH}$ ; 2— $S_{MMA}$ ; 3— $S_{DMA}$ ; 4— $S_{TMA}$   
 $T = 400 \sim 402^\circ C, Z = 2.05 \sim 2.20$

图 6 甲醇液相空速对 CaHM 催化性能的影响



1— $X_{MeOH}$ ; 2— $S_{MMA}$ ; 3— $S_{DMA}$ ; 4— $S_{TMA}$   
 $T = 397 \sim 399^\circ C, Z = 2.10 \sim 2.26$

图 7 甲醇液相空速对 MgHM 催化性能的影响

### 2.5 工艺条件优化

沸石择形催化合成甲胺反应为复杂反应,既有连串反应,同时也是放热反应,因此胺化工艺条件的选择,应能加速生成二甲胺主反应的进行,抑制生成一甲胺和三甲胺的连串反应,同时还必须具备较高的反应活性。根据前面的实验结果,选取钙离子改性的丝光沸石催化剂,以甲醇的转化率和二甲胺的选择性为目标函数,设计了三因素四水平的正交试验,考察反应温度、反应物进料比和甲醇的液相空速对目标函数的影响,通过方差分析确定适宜的工艺条件。实验条件见表 2,结果及分析见表 3、表 4。方差分析时采用 SPSS 公司的 SPSS 统计软件包。

在方差分析中,相同自由度时,检验假设统计量  $F$  越大表示因子对指标值的影响越大;因子显著性

概率  $S$  小于 0.1 表示因子显著,大于 0.1 表示因子不显著。由表 4 可以看出,温度对甲醇转化率的影响最为显著,远远大于反应物进料比和甲醇液相空速对甲醇转化率的影响, $V_{LHS}$ 次之,反应物进料比对甲醇转化率的影响最不显著。而 3 种反应条件对二甲胺选择性的影响比较平均。其中, $V_{LHS}$ 对二甲胺的选择性的影响最为显著,温度次之,反应物进料比对二甲胺的选择性的影响最不显著。在本实验范围内,适宜的工艺条件为: $A_4B_2C_1$ ,即反应温度为  $410^\circ C$ ,反应物进料比为 1.38,  $V_{LHS}$ 为  $1.41 h^{-1}$ 。

表 2 正交试验条件

因素	A( $T/^\circ C$ )	B(Z)	C( $V_{LHS}/h^{-1}$ )
水平 1	375	0.99	1.41
水平 2	389	1.38	2.18
水平 3	400	2.26	2.60
水平 4	410	2.82	3.15

表 3 正交试验的实验结果及分析

实验号	A	B	C	甲醇转化率/%	二甲胺选择性/%
1	1	2	2	32.537	73.696
2	2	4	2	29.181	83.176
3	3	3	2	30.061	89.564
4	4	1	2	32.773	91.174
5	1	1	1	33.582	72.353
6	2	3	1	26.745	79.792
7	3	4	1	32.456	91.212
8	4	2	1	41.658	93.037
9	1	3	3	13.197	72.205
10	2	1	3	17.703	74.913
11	3	2	3	28.298	89.367
12	4	4	3	29.761	91.177
13	1	4	4	14.424	69.718
14	2	2	4	16.256	71.749
15	3	1	4	34.674	87.810
16	4	3	4	23.314	88.560

表 4 各因素对甲醇转化率和二甲胺选择性的影响的方差分析

来源	$D_f$	$F_1$	$F_2$	$S_1$	$S_2$
A	3	76.910	3.873	0.000	0.074
B	3	0.870	1.424	0.507	0.325
C	3	4.712	5.442	0.051	0.038

注: $D_f$ 为因子自由度; $F_1$ 为以甲醇转化率为指标的检验假设; $F_2$ 为以二甲胺选择性为指标的检验假设; $S_1$ 为以甲醇转化率为指标的因子显著性检验; $S_2$ 为以二甲胺选择性为指标的因子显著性检验。

### 3 结论

(1)自制的沸石催化剂 CaHM 和 MgHM 对甲醇胺化合成甲胺反应有较高活性和对一甲胺、二甲胺较好的选择性,能抑制三甲胺的生成。在本实验装置和条件下,CaHM 优于目前国内已工业化的合成甲胺催化剂。而且,CaHM 是经添加粘接剂焙烧成型的样品,可直接供产品的中试放大,具有很好的工业应用前景。

(2)反应条件对合成甲胺催化剂的活性和选择性有较大影响。随着反应温度的升高,丝光沸石催化剂活性增大,生成物中一甲胺减少,二甲胺和三甲胺增多;随着  $Z$  的变大,甲醇转化率提高,一甲胺增加,二甲胺和三甲胺减少;而随着甲醇进料的增多,甲醇转化率降低,一甲胺增加,二甲胺和三甲胺减少。自制催化剂 MgHM 和 CaHM 适宜的反应温度分别为:390~410℃和 400~420℃;适宜的  $Z$  为 1.0~1.5;适宜的  $V_{LHS}$  为 1.5~2.3 和 1.4~2.2 h<sup>-1</sup>。

(3)CaHM 催化剂催化合成甲胺反应的适宜工艺条件为:反应温度 410℃,反应物进料比为 1.38,  $V_{LHS}$  1.41 h<sup>-1</sup>。

### 参考文献

[1] Mochida I, et al. Selective synthesis of dimethylamine from methanol and

ammonia over zeolites[J]. J Catal, 1983, 82: 313~314

[2] Bergna H E, Keane Jr M, Ralston D H, et al. Selective synthesis of dimethylamine over small pore zeolites. VI. Effects of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coating[J]. J Catal, 1989, 115: 148~149

[3] 清浦忠光. Methylamines manufacturing process and catalyst[J]. 触媒, 1990, 40: 287~288

[4] Corbin, D R, Lobo R F, Schwarz S. Method of making methylamines using chabazite catalysts[P]. US, 6232502. 2001

[5] Kidaka K, Higuchi K, Koike N, et al. Catalysts for producing methylamines and methods for producing methylamines using the same[P]. US, 6180828. 2001

[6] Corbin, D R, Lobo R F, Schwarz S. Process for preparing methylamines using acidic molecular sieve catalysts[P]. US, 6166258. 2000

[7] Kourtakis K, Bergna H E, Sonnichsen G C, et al. Attrition resistant zeolite catalysts for production of methylamines in fluidized bed reactors [P]. US, 6103653. 2000

[8] Van Gysel, et al. Process for the manufacture of methylamines[P]. US, 6069280. 2000

[9] 王军, 张盈科, 李栋藩. 阳离子改性丝光沸石上二甲胺的选择性合成研究[J]. 精细化工, 1993, 5: 23~27

[10] 丽晖, 胡泽善, 戴丽珍. 甲胺在择性分子筛催化剂上的选择性合成[J]. 催化学报, 1995, 16(6): 476~481

[11] 沈伟, 陈幸幸, 徐华农, 等. ZSM-5 沸石上合成甲胺的研究[J]. 石油化工, 1995, 10(24): 695~698

[12] 邱祖民, 李凤仪, 章磊. 甲胺化反应催化剂稀土改性丝光沸石的研究[J]. 中国稀土学报, 1998, 16(3): 221~225

[13] 许锡恩, 张革利, 田松江, 等. 合成二甲胺高选择性催化剂的研究[P]. 石油化工, 1997, 26(1): 13~16

(上接第 32 页)

体相与界面间的吸附速率越大,能较快达到吸附平衡状态。

### 3 结论

壳聚糖先后经环氧丙烷醚化和十二烷基缩水甘油醚化后,得到同时含有亲水基团和疏水基团并具有良好表面活性的 HDP-HPCHS,它们具有很好的泡沫性和乳化性,且对分子质量有一定的依赖性:分子质量越高,HDP-HPCHS 具有越低的最大起泡能力,并且达到最大起泡能力时所需的溶液浓度越小;乳化力随分子质量的增加而增大,乳化层的稳定性却呈现与之相反的规律性。

### 参考文献

[1] 范金石. 甲壳低聚糖类表面活性剂的制备及性能研究[D]. 青岛: 青岛海洋大学, 2002

[2] 隋卫平. 壳聚糖类高分子表面活性剂的合成及性质研究[D]. 青岛: 青岛海洋大学, 2000

[3] 范金石, 陈国华, 孙明昆等. 壳聚糖黏度的快速测定[J]. 青岛海洋大学学报, 2002, 32(2): 296~300

[4] 王伟, 薄淑琴, 秦汶. 不同脱乙酰度壳聚糖 Mark-Houwink 方程的订定[J]. 中国科学(B辑), 1990(11): 1126~1131

[5] 曲荣君, 孙言志. 长链脂肪烷基缩水甘油醚的合成研究[J]. 日用化学工业, 1994, (5): 46~47

[6] 钱人元. 高聚物的分子质量测定[M]. 北京: 科学出版社, 1958

[7] 赵国玺, 朱步瑶, 田彬.  $\omega$ -氯代氧杂全氟羧酸及其与溴化辛基三甲胺混合体系的表面化学性质研究[J]. 化学学报, 1995, (53): 729~733

[8] 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析[M]. 北京: 轻工出版社, 1988

[9] 袁清, 董炎明, 汪剑伟. 甲壳素类液晶高分子的研究. III. 取代度和分子质量对氯乙基壳聚糖液晶性的影响[J]. 高分子学报, 2000, (1): 5~8

[10] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 1997

[11] 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 修订版. 北京: 北京大学出版社, 1991