

# Co-ZSM-5 分子筛催化剂上 醛氨缩合反应条件的研究

蒋 劼<sup>1</sup> 毛东森<sup>2</sup> 杨为民<sup>2</sup> 卢冠忠<sup>1</sup>

(1. 华东理工大学化学与制药学院, 上海 200237; 2. 上海石油化工研究院, 上海 201208)

**摘要:**研究了在 Co-ZSM-5 分子筛催化剂上的醛氨缩合反应, 考察了催化剂焙烧温度、反应温度、催化剂用量、原料配比  $n$  (甲醛):  $n$  (乙醛)、 $N$  值 [ $n$  (氨):  $n$  (原料)]、反应时间以及催化剂使用次数等因素对醛氨缩合反应的影响, 系统地研究了醛氨缩合反应的规律, 并优化了反应条件。研究显示反应条件在焙烧温度 450 ~ 600℃、反应温度 400 ~ 500℃、常压、原料配比为 1/4 ~ 2/3、 $N$  值为 1.5 ~ 2.5 下, 醛氨缩合反应的选择性较高, 烷基吡啶的产率可达 85% 以上。

**关键词:**醛氨缩合; 烷基吡啶; Co-ZSM-5 分子筛

中图分类号: O643.32

文献标识码: A

文章编号: 0253 - 4320(2003)04 - 0029 - 03

## Study on reaction conditions of aldehyde-ammonia condensation catalyzed by Co-ZSM-5 zeolite

JIANG Jie<sup>1</sup>, MAO Dong-sen<sup>2</sup>, YANG Wei-min<sup>2</sup>, LU Guan-zhong<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Pharmacy, Eastern China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201028, China)

**Abstract:** The aldehyde-ammonia condensation on Co-ZSM-5 zeolite catalyst was studied. Effects of reaction parameters such as calcination temperature, reaction temperature, catalyst amount, reactants ratio (acetaldehyde/formaldehyde, molar ratio),  $N$  value ( $\text{NH}_3/\text{reactants}$ , molar ratio), reaction time, longevity of catalyst, etc., were discussed and the optimum reaction condition was found. The results show that the optimized conditions under which the reaction is carried out at: calcination temperature 450 - 600℃, reaction temperature 400 - 500℃, normal atmosphere, reactants ratio = 1/4 - 2/3,  $N$  value 1.5 - 2.5, bring a high selectivity for alkylpyridine. Using Co-ZSM-5 zeolite catalyst, the yields of alkylpyridine can be more than 85%.

**Key words:** aldehyde-ammonia condensation; alkylpyridine; Co-ZSM-5; zeolite; reaction condition

ZSM-5 分子筛以其独特的基于微孔结构特征的形状选择性及较低的积碳量在醛氨缩合反应领域中显示出广阔的应用前景<sup>[1]</sup>。ZSM-5 分子筛是此类反应的活性催化剂, 然而它的醛氨缩合生成烷基吡啶的收率较低, 必须对原有结构进行适宜的修饰来控制催化剂固体的酸性, 通过引入某些金属来改变催化剂的催化活性<sup>[2]</sup>。大量的文献<sup>[3-6]</sup>表明, 选用一定硅铝比的 ZSM-5 分子筛, 将 Ti、Pd、Pb、Co、Pt、Zn 等金属引入到 ZSM-5 分子筛中, 可以显著提

高沸石的催化活性, 用改性后的 ZSM-5 分子筛催化剂可使烷基吡啶达到较高收率。Co-ZSM-5 分子筛催化剂是一种具有较强催化活性的醛氨缩合催化剂, 其主要特点是反应条件温和、择形选择性高、副产物较少等优点。笔者用浸渍法合成 Co-ZSM-5 分子筛催化剂, 考察了焙烧温度、反应温度、催化剂用量、 $M$  [原料配比,  $n$  (甲醛):  $n$  (乙醛)]、 $N$  值 [ $n$  (氨):  $n$  (原料)]、反应时间、催化剂使用次数等因素对醛氨缩合反应的影响, 系统地研究了醛氨缩合反应的

规律,并优化了反应条件,取得了较好的实验效果。

## 1 实验部分

### 1.1 分子筛的制备

按特定的原料配比,在 80 ~ 150℃ 晶化温度下,合成硅铝比大于 100、晶粒小于 1  $\mu\text{m}$  的 ZSM-5 分子筛原粉,经过焙烧除有机铵,与粘结剂湿混挤条成型,再经交换焙烧。然后用水蒸气改性处理,制得具有高活性、高选择性和高稳定性的 HZSM-5 分子筛。

将一定量的硝酸钴溶液浸渍于 HZSM-5 分子筛,放置 4 h, 110℃ 烘干 16 h, 一定温度下焙烧 4 h, 制得 Co-ZSM-5 分子筛催化剂。

### 1.2 醛氨缩合反应

Co-ZSM-5 分子筛催化剂上醛氨催化合成烷基吡啶性能的评价在固定床微反装置上进行。在一定的反应温度、常压、一定的反应原料(甲醛、乙醛混合溶液)和氨配比条件下在室温分别用 2 台计量泵同时进料,并在管道内混合后进入反应器。反应由管径  $\Phi 6$  mm、厚 1 mm 的不锈钢管制得,总长为 100 mm。反应器采用 SK2-1-12H 型回转式管式电阻炉加热。实验产物采用 HP4890D 型气相色谱仪进行分析。

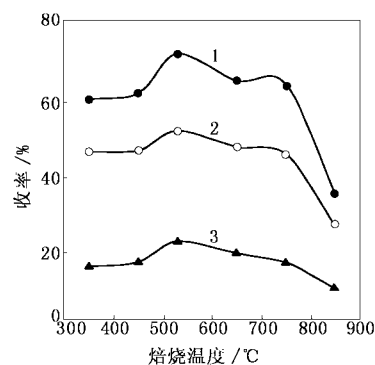
## 2 结果与讨论

### 2.1 焙烧温度对醛氨缩合反应的影响

以甲醛(质量分数 37% 的水溶液)和乙醛混合溶液,其中  $n(\text{甲醛})/n(\text{乙醛}) = 1$ , Co-ZSM-5 分子筛催化剂用量为 1.5 g、反应温度 450℃、反应时间为 2 h、 $N[n(\text{氨})/n(\text{原料})]$  为 1.5 的条件下,考察了不同焙烧温度对 Co-ZSM-5 分子筛催化醛氨缩合反应性能的影响。

文献[7]表明,随着焙烧温度的升高, HZSM-5 分子筛骨架上的铝不断地从骨架上脱除下来进入分子筛孔道而形成骨架外铝,与此同时,分子筛的酸性受到影响。当焙烧温度小于 650℃ 时,分子筛的表面酸性性质基本稳定,焙烧温度对酸性影响不大;当焙烧温度大于 650℃ 时,焙烧则可使 HZSM-5 分子筛上的铝脱除下来,焙烧温度越高,脱铝的速度就越大,导致分子筛的骨架结构受到破坏,使得 HZSM-5 分子筛的 B 酸酸位大幅减少, L 酸酸位有所增加;当焙烧温度为 800℃ 以上时,已有骨架脱硅现象发生,表明部分骨架遭到严重破坏。图 1 显示了在其他条件不变的情况下,不同焙烧温度对醛氨缩合反应的影响,可以看到, Co-ZSM-5 分子筛催化剂的焙烧温

度在 300 ~ 750℃ 有较好的稳定性,尤其是在 450 ~ 600℃ 最佳,烷基吡啶的收率可达 70% 以上;当焙烧温度大于 750℃ 后, Co-ZSM-5 分子筛催化剂上的醛氨缩合反应性能显著降低;焙烧温度为 850℃ 时,烷基吡啶收率仅为 34%。由此可见,在对 Co-ZSM-5 分子筛催化剂进行预处理时,最适宜的焙烧温度范围为 450 ~ 600℃。

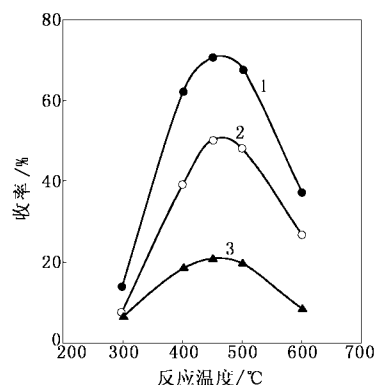


1—烷基吡啶;2—吡啶;3—3-甲基吡啶

图 1 焙烧温度对醛氨缩合反应的影响

### 2.2 反应温度对醛氨缩合反应的影响

Co-ZSM-5 分子筛催化醛氨缩合反应为吸热反应,需要在一定的温度条件下进行。在以甲醛(37% 的水溶液)和乙醛混合溶液 [ $n(\text{甲醛})/n(\text{乙醛}) = 1$ ]、Co-ZSM-5 分子筛催化剂用量为 1.5 g、反应时间为 2 h、 $N$  为 1.5 的条件下,考察了反应温度(300 ~ 600℃)对 Co-ZSM-5 分子筛催化醛氨缩合反应性能的影响。



1—吡啶;2—烷基吡啶;3—3-甲基吡啶

图 2 反应温度对醛氨缩合反应性能的影响

图 2 可看出,反应温度的升高能提升吡啶、3-甲基吡啶、烷基吡啶的收率;当反应温度在 450℃ 左右时,出现一个较大收率;随后随着温度的继续升高,

在催化剂上形成积碳(随着反应温度的升高,反应结束后催化剂的颜色逐渐加深,可初步判断有积碳生成),不仅降低了催化剂的酸性,而且堵塞了分子筛的孔道,从而影响了醛氨的转化。此外当反应温度在400℃和600℃时,还有少量2-甲基吡啶或4-甲基吡啶生成。因此其他条件不变的情况下,在Co-ZSM-5分子筛催化剂上的醛氨缩合反应制备烷基吡啶的最佳反应温度在400~500℃。

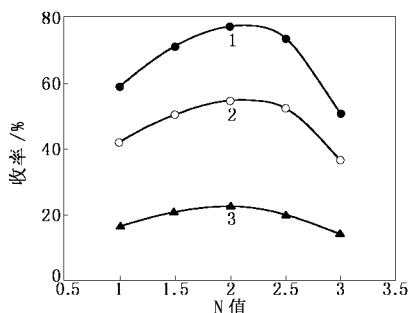
### 2.3 Co-ZSM-5分子筛催化剂用量对醛氨缩合反应的影响

考察了催化剂Co-ZSM-5分子筛用量对醛氨缩合反应性能的影响,催化剂用量的增加的确能提高收率,但从反应工艺上来讲,以提高催化剂用量来改善催化醛氨缩合反应性能并非是一条理想的途径,因此最适宜催化剂用量仍采用1.5g。

### 2.4 N值对醛氨缩合反应的影响

在以甲醛(37%的水溶液)和乙醛混合溶液[ $n$ (甲醛)/ $n$ (乙醛)=1]、反应时间为2h、反应温度为450℃、Co-ZSM-5分子筛催化剂用量为1.5g的条件下,考察了N对催化剂Co-ZSM-5分子筛上醛氨缩合反应性能的影响。

从图3可以看出,在反应温度、催化剂用量、投料配比、反应时间不变的情况下,随着N值的增大,吡啶、3-甲基吡啶、烷基吡啶的收率不断增大,当N值小于2时,吡啶、3-甲基吡啶、烷基吡啶的收率随着N值的增大而迅速增加;而当N值大于2时,吡啶、3-甲基吡啶、烷基吡啶的收率随着N值的增大而减小。随着N值的不断增大,氨气的流速显著增加,容易造成原料在催化剂表面尚未反应完全就被带出,这可能是N值增加后吡啶、3-甲基吡啶、烷基吡啶的收率显著减少的直接原因。所以N值的最佳范围在1.5~2.5之间。



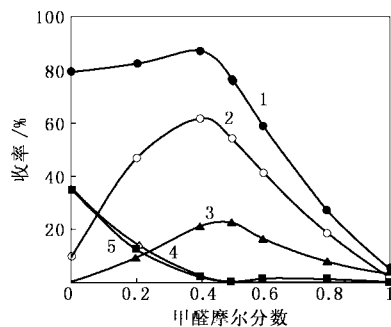
1-烷基吡啶;2-吡啶;3-3-甲基吡啶

图3 N值[ $n(\text{NH}_3)/n(\text{原料})$ ]对醛氨缩合反应的影响

### 2.5 原料配比M对醛氨缩合反应的影响

在反应温度为450℃、反应时间为2h、Co-ZSM-5分子筛催化剂用量为1.5g、N值为2的条件下,考察了原料配比M对催化剂Co-ZSM-5分子筛上醛氨缩合反应性能的影响。

从图4中可以看到,随着原料中甲醛和乙醛含量的变化,吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、烷基吡啶的收率变化较大,但还是呈现出一定的规律性。当反应原料仅为乙醛时,反应的主要产物为2-甲基吡啶和4-甲基吡啶,同时有少量吡啶生成;当甲醛在原料中的摩尔分数达到20%时,收率的变化明显,吡啶从9.85%增加到46.68%,有少量3-甲基吡啶生成,而2-甲基吡啶、3-甲基吡啶收率显著降低;当甲醛的质量分数增加到40%~50%时,主要产物为吡啶和3-甲基吡啶,总收率达到最高,此时几乎没有2-甲基吡啶和4-甲基吡啶生成;当甲醛含量继续增加,吡啶、3-甲基吡啶的收率随之降低;当反应原料均为甲醛时,吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、烷基吡啶的收率均极低,烷基吡啶总收率只有5.17%。因此,在反应温度、催化剂用量、N值、反应时间不变的情况下,改变反应原料配比对催化剂Co-ZSM-5分子筛上醛氨缩合反应性能的影响非常显著。可认为原料配比M最佳值在1/4~2/3。



1-吡啶;2-烷基吡啶;3-3-甲基吡啶;  
4-4-甲基吡啶;5-2-甲基吡啶

图4 原料配比[ $n(\text{甲醛})/n(\text{乙醛})$ ]对醛氨缩合反应的影响

### 2.6 催化剂使用次数对醛氨缩合反应的影响

随着反应次数的增加,吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、烷基吡啶总收率均逐渐降低,主要是由于Co-ZSM-5分子筛催化剂上的表面酸性中心不仅是反应的活性中心,同时也是积碳中心。

(下转第38页)

了共聚树脂的  $T_g$  转变,故不易直接通过 DSC 谱图测定高吸水树脂的  $T_g$ 。

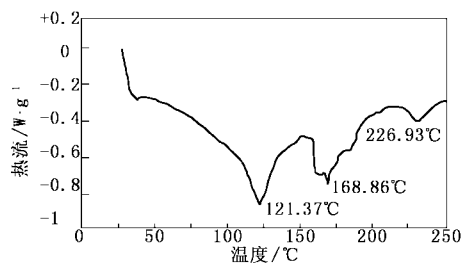


图 6 高岭土复合树脂的 DSC 谱

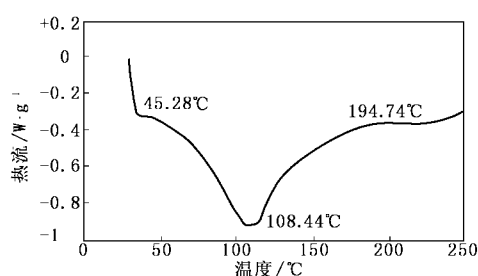


图 7 无高岭土的树脂 DSC 谱

### 3 结语

添加高岭土后树脂的吸水率和吸水速率虽有所降低,但可大大降低成本,增大凝胶强度,拓宽高吸水树脂的应用范围,且可提高树脂的吸盐性。TGA 和 DSC 分析说明要进一步脱除吸水树脂残余少量水分非常困难。添加高岭土能明显改善吸水树脂的高温保水性,降低树脂脱水速率。烘干树脂 DSC 谱图出现宽的吸热峰,掩盖了共聚树脂的  $T_g$  转变,说

明不易直接通过 DSC 谱图测定高吸水树脂的  $T_g$ 。

### 参考文献

- [1] Simitzis J. [J]. Acta Polymer, 1994, 45: 104.
- [2] Chatterjee S K, Mukherjee M, Brar A S. [J]. Journal of Polymer Materials, 1998, 15(2): 113.
- [3] Skouri R, Schossler F, Munch J P, et al. [J]. Macromolecules, 1995, 28: 197 - 210.
- [4] Dubrovskii S A, Afanas'eva M V, Lagutina M A, et al. [J]. Polymer Bulletin, 1990, 24: 107.
- [5] Imamura K, Sumitani F, Shinomiya S, et al. [J]. Mitsubishi Cable Industries Review, 1991, 82: 12.
- [6] Yamane H, Ideguchi T, Tokuda M. [J]. Information and Communication Engineers (B - II, J77B - II), 1994, (8): 445.
- [7] Duran S, Solpan D, Guven O. [J]. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research, Section B (Beam Interactions with Materials and Atoms), 1998, 151(1 - 4): 196.
- [8] Rha Chong Y, Kim Chang E, Lee Chul S, et al. [J]. Cement and Concrete Research, 1999, 29(2): 231.
- [9] Karadag E, Saraydin D, Guven O. [J]. Polymers for Advanced Technologies, 1997, 8(9): 574.
- [10] Krull L P, Nareikol E I, et al. [J]. Polymer Bulletin, 2000, 45(2): 159 - 165.
- [11] Liu Z S. [J]. J Applied Polymer Science, 1997, 64(7): 1345 - 1353.
- [12] English A E, Tanaka T, Edelman E R. [J]. Journal of Chemical Physics, 1997, 107(5): 1645.
- [13] Chatterjee S K, Mukherjee M, Brar A S. [J]. Journal of Polymer Materials, 1998, 15(2): 113.
- [14] Omidian H, Hashemi S A, Sammes P G, et al. [J]. Polymer, 1998, 39(26): 6697.
- [15] Buyanov A L, Revel-Skaya I G, Kuznetsov Y P, et al. [J]. J Applied Polymer Science, 1998, 69: 761 - 769. ■

(上接第 31 页)

这使得 Co-ZSM-5 分子筛催化剂具有较高的结焦活性,催化剂表面积碳毒化酸性中心,堵塞孔道,引起催化剂失活。有文献报道<sup>[8]</sup>,可在 450 ~ 550°C 通入空气对固体焦炭沉积而失活的催化剂进行燃烧处理,经过多次反应-再生循环后,催化剂的催化活性会缓慢下降。

### 3 结论

通过研究发现在 Co-ZSM-5 分子筛催化剂上的醛氨缩合反应最佳的反应条件是焙烧温度为 450 ~ 600°C、反应温度为 400 ~ 500°C、常压、原料配比  $n(\text{甲醛})/n(\text{乙醛})$  为 1/4 ~ 2/3、 $n(\text{氨})/n(\text{原料})$  为 1.5 ~ 2.5 等。在此条件下,醛氨缩合反应选择性较高,烷基吡啶的收率可达 85% 以上。

### 参考文献

- [1] 蒋勔,毛东森,杨为民,等. [J]. 精细石油化工进展, 2002, 3(12): 25 - 29.
- [2] Mobil Oil Corporation. Hydrocarbon conversion process with alkaline earth metal ion exchanged selectivated zeolite catalyst [P]. US 5849968. 1998 - 12 - 15.
- [3] 张进,肖国民. [J]. 分子催化, 2002, 16(4): 301 - 311.
- [4] 莱利工业公司. 吡啶碱的合成 [P]. CN 1193962A, 1998 - 09 - 23.
- [5] Mobil Oil Corporation. Pyridine/picoline production process [P]. US 5969143. 1999 - 10 - 19.
- [6] Koel Chemical Company, Ltd. Method for producing pyridine bases [P]. US 6281362, 2001 - 08 - 28.
- [7] 尉东光,八岛建明,周敬来,等. [J]. 煤炭转化, 1997, 20(1): 88 - 92.
- [8] Reilly Industries, Inc. Pyridine base synthesis. [P]. US 5780635, 1998 - 07 - 14. ■