

在 TAME 裂解反应中 HPW 改性 NiSO₄ / γ-Al₂O₃ 催化剂的酸性研究

杨 辉, 王筠松*, 钱凯丽, 詹望成, 郭杨龙
(华东理工大学工业催化研究所, 上海 200237)

摘要:研究了自制固体酸催化剂 HPW-NiSO₄/γ-Al₂O₃ 在甲基叔戊基醚 (TAME) 裂解制备异戊烯反应中的应用。结果表明, 用 HPW 改性的 NiSO₄/γ-Al₂O₃ 催化剂能够使 TAME 的转化率达 99% 以上, 且无二甲醚生成。通过 XRD、NH₃-TPD 和 FT-IR 对该催化剂进行表征, 结果表明, HPW、NiSO₄ 高度分散在载体表面且具有良好的催化稳定性, 催化剂上含有 B 酸、L 酸, 合适的 C_B/C_L 能促进 TAME 裂解和抑制副产物二甲醚生成。

关键词: 固体酸催化剂; 甲基叔戊基醚; B 酸; L 酸

中图分类号: TQ426.94

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0109-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.08.026

Acidity of NiSO₄/γ-Al₂O₃ catalyst modified by HPW for TAME cracking

YANG Hui, WANG Yun-song*, QIAN Kai-li, ZHAN Wang-cheng, GUO Yang-long

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

Abstract: The self-made solid acid catalysts of HPW-NiSO₄/γ-Al₂O₃ have been applied in cracking TAME to isopentene. The results indicate that the catalysts of NiSO₄/γ-Al₂O₃ modified by HPW have excellent catalytic performance without the formation of dimethyl ether. The conversion rate of TAME is more than 99%. XRD, NH₃-TPD and FT-IR results show that HPW and NiSO₄ have fine dispersity and catalytic stability on carrier surface. The catalysts contain both B acid and L acid. The suitable C_B/C_L promotes TAME cracking and inhibits the formation of dimethyl ether by-product.

Key words: solid acid catalyst; TAME; B acid; L acid

异戊烯作为重要的精细化工中间体原料, 主要用于生产异戊二烯、频哪酮、叔戊醇、香料和农作物的保护剂。随着国内含磷农药的禁用, 以异戊烯为基本原料合成的三唑类杀菌剂、植物生长调节剂和除草剂等非含磷农药的需求量迅速增长^[1]。

甲基叔戊基醚 (TAME) 裂解制备异戊烯具有无污染、无腐蚀、产品纯度高、单程转化率高、装置独立性强等特点, 在工业上得到广泛应用, 其核心技术在于催化剂^[2], 其中副产物二甲醚对异戊烯产品的质量影响较大。

固体酸催化剂在 TAME 裂解制备异戊烯反应中表现出较高的催化活性且制备简单。NiSO₄/γ-Al₂O₃ 是一种常见的硫酸盐型固体酸催化剂^[3], HPW 作为含有 Keggin 结构的杂多酸具有强酸性及氧化还原性能, 被广泛用于各类催化反应^[4-6]。用 HPW 改性 NiSO₄/γ-Al₂O₃ 催化剂并将其用于

TAME 裂解反应中, 是从酸性的角度研究该反应的催化剂, 对于固体酸催化剂的改性具有重要的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

TAME, 工业品, 质量分数大于 99.0%; γ-Al₂O₃ 小球, 质量分数大于 99.0%, 粒径为 2~3 mm, 江苏厂家提供; NiSO₄、HPW, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 催化剂 NiSO₄/γ-Al₂O₃、HPW-NiSO₄/γ-Al₂O₃ 均为自制。

1.2 催化剂活性评价装置

采用固定床反应装置, 反应器为内径 16 mm、长 500 mm 的不锈钢反应器, 装填 12 mL 催化剂。反应产物采用在线 Agilent 7890A 气相色谱仪进行分析。

1.3 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 表征: 采用 Bruker-D8 Focus

收稿日期: 2016-01-05

作者简介: 杨辉 (1989-), 男, 硕士生, 研究方向为醚裂解催化剂的研究, yh2015ecust@163.com; 王筠松 (1962-), 男, 本科, 高级工程师, 主要从事工业实用性催化剂的研究和精细化工产品的开发, 通讯联系人, 021-64253703, yswang@ecust.edu.cn。

型 X 射线衍射仪进行检测, Cu 靶 K α 射线 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 扫描角度范围为 10 ~ 80°, 扫描速度为 2(°)/min。

程序升温脱附 (NH₃-TPD) 表征: 采用天津鹏翔科技仪器进行检测, 将 20 ~ 60 目样品装填在 U 型玻璃管中, 先从室温以 10°C/min 升至 450°C, 在 450°C 下保持 30 min, 降至室温, 通入 N₂ 和 NH₃ 的混合气 (N₂ 流量为 45 mL/min, NH₃ 流量为 5 mL/min) 使催化剂饱和和吸附, 升温至 90°C 吹扫多余的 NH₃, 吹扫结束后开始程序升温脱附, 并以 10°C/min 升温至 450°C, 保持 10 min。

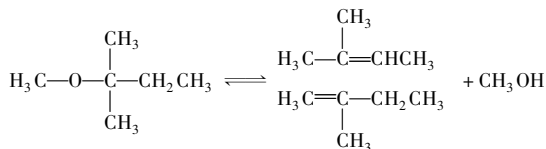
傅里叶变换红外 (FT-IR) 表征: 采用吡啶为吸附质的 Nicolet Nexus 670 型红外光谱仪进行分析, 将样品置于样品管中, 在真空度为 20 Pa 以下 400°C 预处理 1 h, 降至室温, 采集背景。在室温条件下吸附吡啶至平衡, 然后进行程序升温脱附。

2 结果与讨论

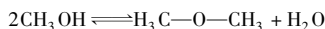
2.1 催化反应与活性

在常压、165°C 和 WHSV 为 1.5 h⁻¹ 条件下, 未检测出异戊烯发生聚合和水合等反应的副产物, 故只考虑 TAME 的转化率和 MeOH 的选择性。

TAME 裂解反应:



MeOH 脱水反应:



考察了质量分数为 0%、4%、8%、12%、16% NiSO₄ 浸渍制备 NiSO₄/ γ -Al₂O₃ 催化剂的催化活性, 结果如表 1 所示; 同时考察了将质量分数为 0%、1%、3%、5%、6% HPW 加入到质量分数为

12% NiSO₄ 浸渍液之中制备的 HPW-NiSO₄/ γ -Al₂O₃ 催化剂的催化活性, 结果如表 2 所示。

从表 1 可以看出, 以 γ -Al₂O₃ 为催化剂时, TAME 的转化率仅为 7.9%, 表明单纯的 γ -Al₂O₃ 并不适用于 TAME 裂解反应。随着 NiSO₄ 的加入, TAME 的转化率急剧增加至 90% 以上, 并且随着 NiSO₄ 浸渍质量分数的增加, TAME 的转化率不断增加, 但是甲醇的选择性不断减小, 说明 NiSO₄ 能够为该裂解反应提供足够的酸中心, 同时也伴随着甲醇脱水生成二甲醚副反应的增强。

表 1 不同质量分数 NiSO₄ 浸渍的 NiSO₄/ γ -Al₂O₃ 催化剂的催化活性

编号	催化剂	C(TAME)/%	S(MeOH)/%
a	γ -Al ₂ O ₃	7.9	100.0
b	4% NiSO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	90.3	99.7
c	8% NiSO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	96.9	99.5
d	12% NiSO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	99.0	99.1
e	16% NiSO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	99.1	98.0

表 2 不同质量分数 HPW 浸渍的 HPW-NiSO₄/ γ -Al₂O₃ 催化剂的催化活性

编号	催化剂	C(TAME)/%	S(MeOH)/%
d	12% NiSO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	99.0	99.1
f	1% HPW-12% NiSO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	99.1	100.0
g	3% HPW-12% NiSO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	99.6	100.0
h	5% HPW-12% NiSO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	99.6	99.9
i	6% HPW-12% NiSO ₄ / γ -Al ₂ O ₃	99.7	99.6

从表 2 可以看出, 当向 12% NiSO₄ 浸渍液中加入 HPW 时, TAME 转化率有一定程度提高, 同时甲醇选择性达到 100%, 说明向 NiSO₄/ γ -Al₂O₃ 催化剂中加入 HPW 不但能够提高 TAME 的转化率, 而且质量分数为 1% ~ 3% 能显著抑制二甲醚的生成, 具有较强的工业化应用前景。

(上接第 108 页)

[4] Reinoud J Gaymans. Preparation of high molecular polytetramethylene adipamide; US, 4460762 [P]. 1984-07-17.
 [5] Reinoud J Gaymans, Antonius J P Bongers. Process for the preparation of polytetramet-hylene adipamide; US, 4716214 [P]. 1987-12-29.
 [6] Antonius JP Bongers, Eize Roerdink. High molecular weight polytetramethylene adipamide pellets; US, 4814356 [P]. 1989-03-21.
 [7] Pipper G, Koch E M. Process for the continuous preparation of nylon 4,6 from aqueous salt solution; US, 4994550 [P]. 1991-06-14.
 [8] Rudolf Binsack, Ludwig Bottenbruch, Hermann Brinkmeyer, et al. Multistage process for the preparation of poly (tetramethylene-adi-

pamide); US, 4719284 [P]. 1988-01-12.

[9] Edmond H J P Bour, Jean M M Warnier. Process for making polytetramethylene adipamide; US, 4463166 [P]. 1984-07-31.
 [10] 赵晓. 高分子量聚己二酰丁二胺的合成工艺及性能研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
 [11] 方欣闪. 尼龙 46 在超临界二氧化碳中的制备研究 [D]. 广州: 暨南大学, 2016.
 [12] Srinivasan R, Almonacil C, Narayan S, et al. Mechanism, kinetics and potential morphological consequences of solid state polymerization [J]. Macromolecules, 1998, 31(20): 6813-6821.
 [13] 汪多仁. 尼龙 46 的合成与应用 [J]. 高科技纤维与应用, 2000, 25(2): 19-24. ■

2.2 催化剂表征结果

2.2.1 XRD 表征

γ-Al₂O₃ 载体和不同浸渍质量分数的 NiSO₄/γ-Al₂O₃ 和 HPW-NiSO₄/γ-Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。从图 1 中可以看出,所有催化剂只在 $2\theta = 37.6、45.9^\circ$ 和 67.1° 的位置出现 γ-Al₂O₃ 的特征衍射峰,并没有出现 HPW 和 NiSO₄ 相关的特征衍射峰^[7-8]。结合催化剂活性评价结果表明:活性组分 HPW 和 NiSO₄ 以无定形的形式高度分散于催化剂载体的表面,说明主要的酸中心在载体表面高度分散,从而保证了 TAME 裂解反应的高转化率与高选择性。

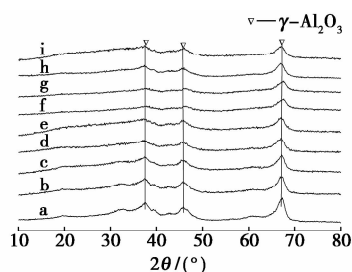


图 1 不同浸渍质量分数的催化剂的 XRD 谱图

2.2.2 NH₃-TPD 表征

空白载体和不同浸渍质量分数制备的 NiSO₄/γ-Al₂O₃ 和 HPW-NiSO₄/γ-Al₂O₃ 催化剂的 NH₃-TPD 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,所有催化剂都在 160~180℃ 之间有 1 个宽的脱附峰,表明所有催化剂显弱酸性^[9],与 γ-Al₂O₃ 相比,4% NiSO₄/γ-Al₂O₃ 催化剂脱附峰面积较大,而且随着 NiSO₄ 浸渍质量分数的增加,所制备的催化剂脱附峰面积逐渐增加,说明催化剂酸性也有所增强。结果表明,催化剂制备过程中添加 NiSO₄ 可以显著增强 γ-Al₂O₃ 表面的酸性。另外,与 12% NiSO₄/γ-Al₂O₃ 催化剂相比,HPW-NiSO₄/γ-Al₂O₃ 催化剂的脱附峰面积和位置并没有发生明显变化,说明催化剂制备过程中 HPW 的添加并没有明显改变 12% NiSO₄ 催化剂表面的酸性质。

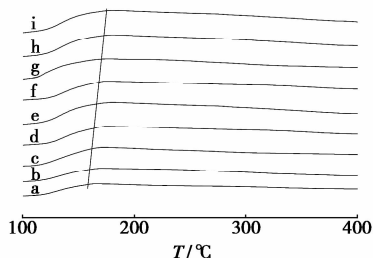


图 2 不同浸渍质量分数催化剂的 NH₃-TPD 图

2.2.3 FT-IR 表征

吡啶作吸附质的红外光谱法是研究固体酸的表面酸性及区分酸种类的常用方法^[10]。当吡啶在酸性位吸附后,B 酸位和 L 酸位的特征峰分别出现在 1 540、1 450 cm⁻¹ 左右,据此判断酸的种类。红外光谱定量分析根据物质组分的吸收峰强度进行,其依据是朗伯-比耳定律^[11]:

$$A = \varepsilon CL \quad (1)$$

$$C_B = 1.88A_{(1540)}R^2/W \quad (2)$$

$$C_L = 1.42A_{(1450)}R^2/W \quad (3)$$

式中,A、ε、C、L 分别为峰面积、吸收系数、浓度、样品厚度;A₍₁₅₄₀₎、C_B、R、W 分别为波数在 1 540 cm⁻¹ 处的峰面积、B 酸浓度、样品半径、样品质量;A₍₁₄₅₀₎、C_L 分别为波数在 1 450 cm⁻¹ 处的峰面积、L 酸浓度。

(1) B 酸的影响

利用 FT-IR 光谱仪测定 NiSO₄ 浸渍质量分数分别为 0%、4%、8%、12%、16% 的 NiSO₄/γ-Al₂O₃ 催化剂的红外光谱图,结果如图 3 所示,其中脱附温度为 150℃,并对谱图积分,结果如表 3 所示。

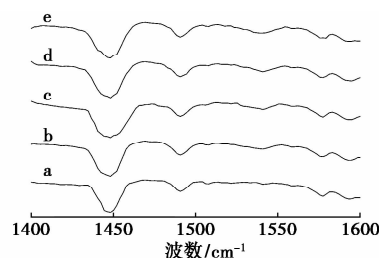


图 3 不同 NiSO₄ 浸渍质量分数催化剂的 FT-IR 谱图

表 3 不同 NiSO₄ 浸渍质量分数催化剂的 FT-IR 谱图数据

NiSO ₄ 浸渍 质量分数/%	B 酸 面积	L 酸 面积	酸总量/(μmol·g ⁻¹)		C _B /C _L
			B 酸	L 酸	
0	0	12.79	0	179	0
4	0.16	13.85	3	201	0.01
8	2.58	23.64	52	343	0.15
12	4.50	17.83	91	267	0.34
16	6.58	15.81	131	229	0.57

由图 3 和表 3 可知,不同浸渍质量分数的 NiSO₄/γ-Al₂O₃ 在 1 450 cm⁻¹ 处均出现强的吸收峰,随着浸渍质量分数的提高,1 540 cm⁻¹ 处也出现吸收峰。0%~16% 浸渍质量分数之间 1 450 cm⁻¹ 峰面积先增大后减小,表明 L 酸酸量随着浸渍质量分数的增加先增多后减少;对于 γ-Al₂O₃ 载体,1 540 cm⁻¹ 处没有吸收峰,表明催化剂表面不存在

B 酸,以 L 酸为主;随着 NiSO_4 的加入,不但提供了 B 酸位,同时也改变了 L 酸量。随着浸渍质量分数的增加,1 540 cm^{-1} 处的吸收峰逐渐变大,表明 B 酸酸量随着浸渍质量分数的增加而不断的增加, C_B/C_L 的比值也随着浸渍质量分数的增加显著提高。

用 $C(\text{TAME})$ 、 $S(\text{MeOH})$ 、 C_B 对 NiSO_4 浸渍质量分数作图,结果如图 4 所示。

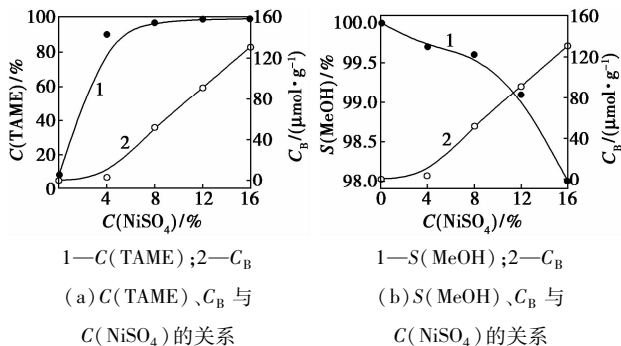


图 4 $C(\text{TAME})$ 、 $S(\text{MeOH})$ 、 C_B 与 $C(\text{NiSO}_4)$ 的关系

由图 4 可知,随着 NiSO_4 浸渍质量分数的增加,B 酸量不断增加;随着 B 酸量的增加,TAME 转化率也不断增加,但 MeOH 选择性不断下降。当 NiSO_4 浸渍质量分数为 16% 时,B 酸量为 131 $\mu\text{mol}/\text{g}$,TAME 转化率达到 99.1%,说明 NiSO_4 能够在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上形成足够多的固体酸量及酸中心,使得 TAME 充分裂解,但是该酸中心同时也使得 MeOH 选择性迅速下降到 98.0%,产生大量的副产物二甲醚。关虹霞^[12]认为 B 酸和 L 酸均可催化甲醇脱水生成二甲醚,故需要调节催化剂的 C_B/C_L 值来减少二甲醚的生成。

(2) B 酸和 L 酸比值的影响

为进一步提高 MeOH 选择性,采用 HPW 调控 $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 C_B/C_L 值。

利用 FT-IR 光谱仪测定向 12% NiSO_4 的浸渍液中分别加入 0%、1%、3%、5%、6% 的 HPW 制备的 $\text{HPW-NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂红外谱图,如图 5

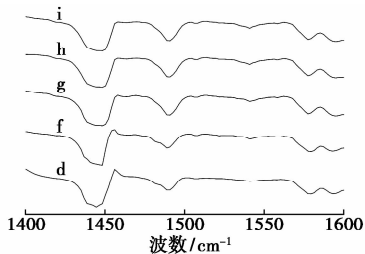


图 5 不同 HPW 浸渍质量分数催化剂的 FT-IR 谱图

所示,其中脱附温度为 150 $^{\circ}\text{C}$;并对谱图积分,数据如表 4 所示。

表 4 不同 HPW 浸渍质量分数催化剂的 FT-IR 谱图数据

HPW 浸渍质量分数/%	B 酸面积	L 酸面积	酸量/ $(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$		C_B/C_L
			B 酸	L 酸	
0	4.50	17.83	91	267	0.34
1	4.55	18.01	91	262	0.35
3	6.77	20.19	129	285	0.45
5	7.35	21.12	140	295	0.47
6	7.65	21.21	146	296	0.49

由图 5 和表 4 可知,在 12% NiSO_4 的浸渍液中分别加入 0%、1%、3%、5%、6% 的 HPW 制备的 $\text{HPW-NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,随着 HPW 浸渍质量分数的增加,B 酸量、L 酸量、 C_B/C_L 均有不同程度的增加。

用 $C(\text{TAME})$ 、 $S(\text{MeOH})$ 、 C_B/C_L 对 HPW 浸渍质量分数作图,结果如图 6 所示。

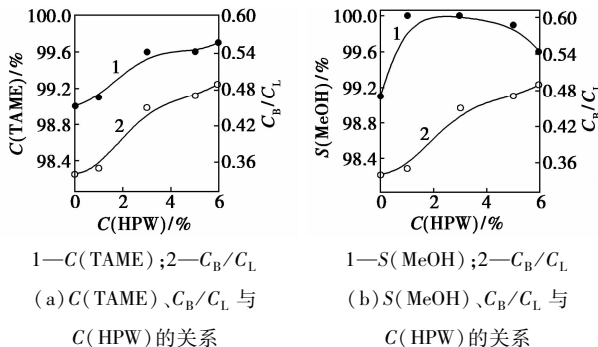


图 6 $C(\text{TAME})$ 、 $S(\text{MeOH})$ 、 C_B/C_L 与 $C(\text{HPW})$ 的关系

由图 6 可知,随着 HPW 浸渍质量分数的增加, C_B/C_L 的比值不断增加,比值从 0.34 上升到 0.49,TAME 转化率呈增加的趋势,MeOH 选择性先增加后下降。由此可见,HPW 的加入不但可以提高 TAME 转化率,而且可以通过调节 C_B/C_L 比值来提高 MeOH 选择性。当 C_B/C_L 在 0.35~0.45 范围内,HPW- $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 TAME 转化率大于 99%,且 MeOH 选择性达到 100%,能够显著抑制二甲醚的生成。

2.3 催化剂稳定性研究

在常压、165~170 $^{\circ}\text{C}$ 和 WHSV 为 1.5 h^{-1} 条件下,对于 3% HPW-12% $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,用固定床反应器进行 100 h 稳定性研究,每隔 3 h 检测 1 次,实验结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出,用 HPW 改性的 $\text{NiSO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在反应过程中保持良好的催化活性和

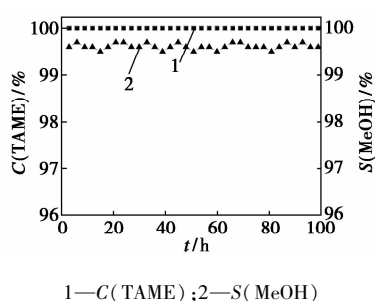


图7 3% HPW-12% NiSO₄/γ-Al₂O₃ 催化剂稳定性

稳定性,TAME的裂解转化率稳定在99.5%以上,MeOH的选择性为100%,说明该催化剂在100 h的反应过程中保持较高的催化活性不变且不生成副产物二甲醚。

利用FT-IR光谱仪测定3% HPW-12% NiSO₄/γ-Al₂O₃催化剂使用100 h后的红外谱图,结果如图8所示,其中脱附温度为150℃;并对谱图进行积分,数据如表5所示。

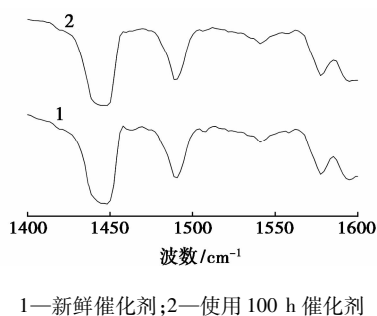


图8 HPW-NiSO₄/γ-Al₂O₃催化剂使用100 h后的FT-IR谱图

表5 3% HPW-12% NiSO₄/γ-Al₂O₃催化剂使用100 h后的FT-IR谱图数据

3% HPW-12% NiSO ₄ / γ-Al ₂ O ₃	B酸		L酸		C _B /C _L
	面积	面积	酸量/(μmol·g ⁻¹)	酸量/(μmol·g ⁻¹)	
新鲜催化剂	6.77	20.19	130	285	0.45
使用100 h催化剂	6.69	20.13	126	284	0.44

由图8和表5可知,对于3% HPW-12% NiSO₄/γ-Al₂O₃催化剂,新鲜催化剂和使用100 h后的催化剂的B酸量、L酸量、C_B/C_L值基本保持不变,说明催化剂的酸中心在反应中不易流失,具有良好的稳定性。

3 结论

(1)在TAME裂解制备异戊烯反应中,NiSO₄/γ-Al₂O₃催化剂能够使TAME充分裂解,但MeOH

选择性不高,不能满足工业生产要求;HPW的加入不但可以提高TAME转化率,而且可以抑制二甲醚的生成。当C_B/C_L值为0.35~0.45时,HPW-NiSO₄/γ-Al₂O₃固体酸催化剂TAME转化率大于99%,且MeOH选择性为100%。

(2)HPW-NiSO₄/γ-Al₂O₃固体酸催化剂的活性组分HPW和NiSO₄以无定形的形式高度分散于载体γ-Al₂O₃表面,且以弱酸为主。该催化剂具有高转化率和高选择性的原因是:NiSO₄为TAME裂解提供足够的B酸和L酸中心,促进TAME裂解;HPW能够调节NiSO₄/γ-Al₂O₃催化剂C_B/C_L值,抑制副反应MeOH醚化的发生。

(3)HPW-NiSO₄/γ-Al₂O₃固体酸催化剂具有良好的催化稳定性,反应100 h后催化剂的反应活性和酸性质基本保持不变。

参考文献

- [1] 徐克勋. 精细有机化工原料及中间体手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 1-18.
- [2] 常慧. 醚裂解制叔烯烴用催化剂综述[J]. 石油化工技术与经济, 2010, 26(6): 51-55.
- [3] Jin F Y, Long H Y, Song W C, et al. Active phase of a NiSO₄ catalyst supported on γ-Al₂O₃ during in situ self-sulfidation for selective hydrodesulfurization[J]. Energy Fuel, 2013, 27: 3394-3399.
- [4] 陈哈, 罗国华, 徐新, 等. HM负载磷钨酸催化合成叔丁基甲苯的研究[J]. 现代化工, 2012, 33(6): 57-61.
- [5] Palcheva R, Spojakina A, Dimitrov L, et al. 12-Tungstophosphoric heteropolyacids supported on modified SBA-15 as catalyst in HDS of thiophene[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 122(1/2/3): 128-134.
- [6] 胡玉华, 施介华, 王桂林, 等. 杂多酸(盐)在有机合成中的应用[J]. 现代化工, 2004, 24(S1): 32-35.
- [7] Makoto M. Heterogeneous catalysis by heteropoly compounds of molybdenum and tungsten[J]. Catalysis Reviews, 1987, 29(2/3): 269-321.
- [8] Jong R S, Won C P. The roles of active sites of nickel sulfate supported on γ-Al₂O₃ for ethylene dimerization[J]. Applied Catalysis A, 2003, 239: 269-278.
- [9] Jong R S, Si H L. Acidic properties of nickel sulfate supported on TiO₂-ZrO₂ and catalytic activity for acid catalysis[J]. Applied Catalysis A, 2004, 266: 89-97.
- [10] Janusz R. IR spectroscopy in catalysis[J]. Catalysis Today, 2001, 68: 163-381.
- [11] Emeis C A. Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts[J]. Journal of Catalysis, 1993, 144: 347-354.
- [12] 关虹霞. 甲醇脱水制二甲醚的催化剂研究[J]. 齐鲁石油化工, 2010, 38(3): 194-197. ■