

吡啶衍生物的合成及其催化剂的研究

张 博 沈 群 卢 晗 锋 刘 华 彦 陈 银 飞 (浙 江 工 业 大 学 化 学 工 程 与 材 料 学 院 浙 江 杭 州 310032)

摘 要 以 H-ZSM-5 分子筛为催化剂,对吡啶衍生物的合成工艺进行了研究,确定了较佳的反应工艺条件。同时用 Zn^{2+} 对 H-ZSM-5 分子筛进行改性,使用改性的分子筛能较大幅度的提高吡啶衍生物的总收率。

关键词 H-ZSM-5 分子筛 吡啶 吡啶衍生物

前 言

吡啶及其衍生物是重要的化工中间体,随着精细化工的迅猛发展,对其需求逐年增长,特别是生产烟酸和烟酰胺的基本原料 3-甲基吡啶^[1,2,3,4]。以醛和氨为原料制备吡啶及其衍生物的方法拥有原料来源简单、总收率较高等特点,是国际上通用的方法,其合成反应可通过改变原料进料比来改变产物分布,以满足市场对不同吡啶类化合物的需求^[5]。但目前国内的吡啶衍生物的生产工艺比较落后,因此

开发具有自主知识产权的吡啶类化合物生产路线意义重大。

本文即建立在此基础上开展吡啶类化合物合成工艺技术及其催化剂的实验研究,拟初步探索一条合成吡啶类衍生物,特别是 3-甲基吡啶的方法及进行相关的催化剂研究,为工业开发合成吡啶类产物提供可靠的依据。

1 实验

1.1 实验装置和方法

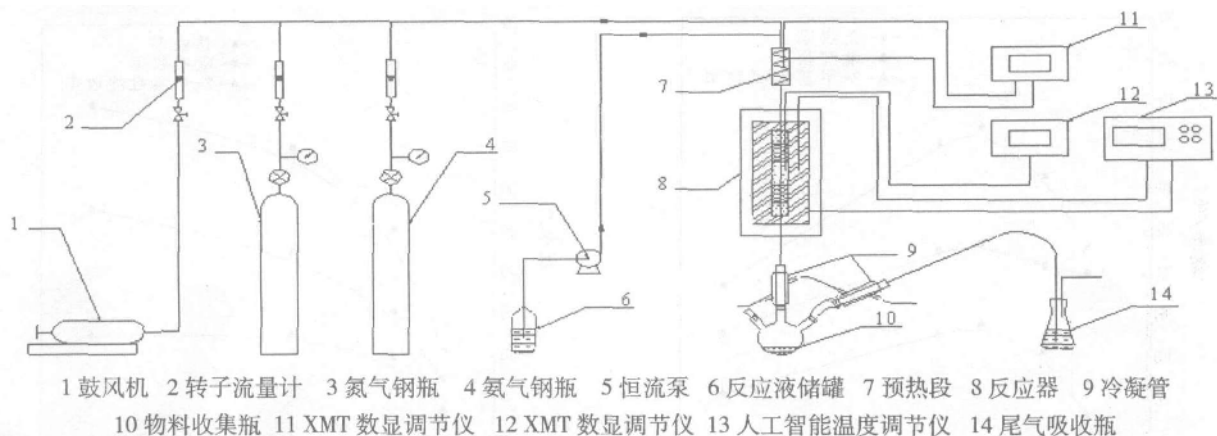


图 1 反应装置与流程

图 1 是以甲醛、乙醛和氨气合成吡啶及其衍生物的气固相反应装置。活化后的催化剂,预先通过 N_2 后,再通入氨气十几分钟,随后将一定浓度的甲醛、乙醛用微量泵以一定的流量送入预热器。经预热后的甲醛、乙醛混合水溶液及氨气进入反应管内反应。氨气流量由流量计调节,预热器和反应管的温度由温控仪控制。反应流出气体由低温浴槽经两

段冷凝管冷凝后由烧瓶收集、计量后取样分析。

1.2 分析方法

产品取样后由气相色谱分析(氢火焰检测器)。定量方法为内标法,内标物采用正丁醇。

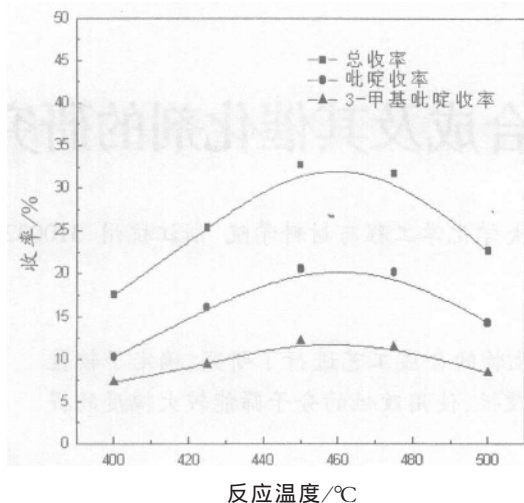
2 实验结果与讨论

2.1 温度对收率的影响

图 2 是反应 3h 后,不同温度下的收率。从图可以看出 H-ZSM-5 分子筛有很好的耐高温性,在 450-475℃ 左右有较好收率(N_2 加热)。

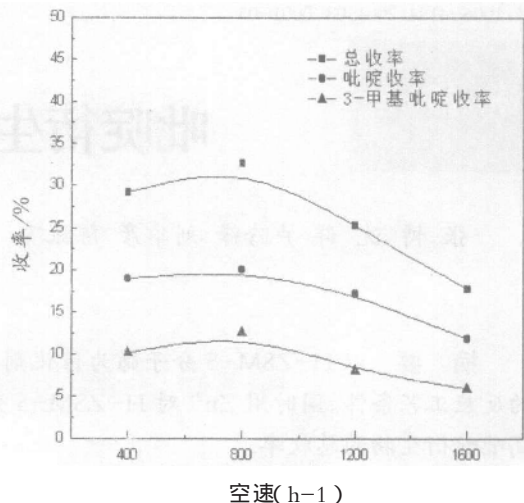
收稿日期:2004-06-17(修改稿)

作者简介 张博(1978-),男,汉族,吉林人,在读研究生,主要从事催化反应工程研究。



甲醛:乙醛:氨气 = 1:1:4 (mol), 空速 800h^{-1}

图2 温度对收率的影响



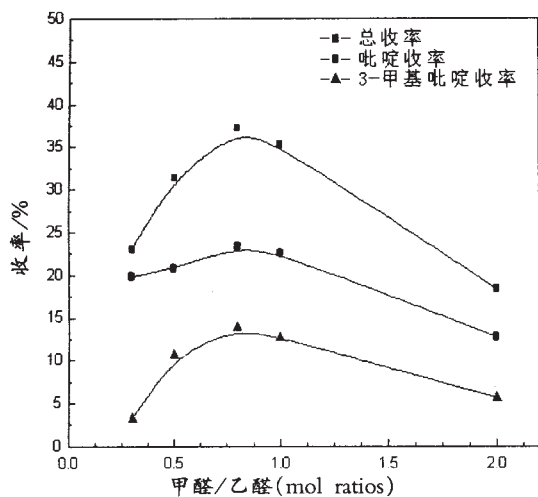
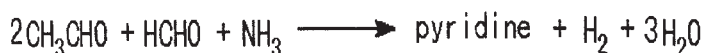
反应温度 450°C , 甲醛:乙醛:氨气 = 1:1:4 (mol)

图3 空速对收率的影响

2.2 空速对收率的影响

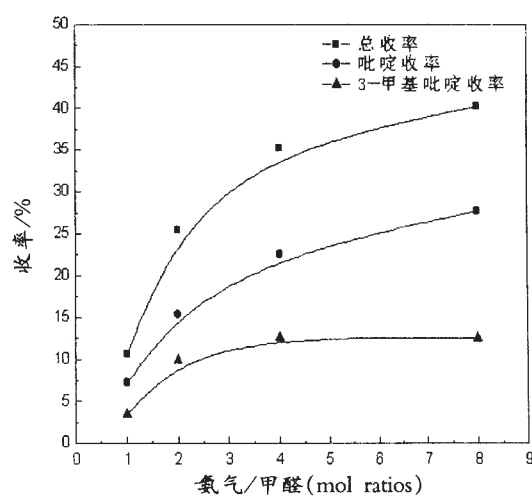
图3是反应3h后,不同空速下的收率。由图知保持适当空速可得较佳的收率和选择性。而空速太大,反应物与催化剂的接触时间过短,反应物未完全转化,导致收率降低。

2.3 原料配比对收率的影响



450°C , 有机物:氨气 = 1:2 (mol), 空速 800h^{-1}

图4 醛进料比对收率的影响



450°C , 甲醛:乙醛 = 1:1 (mol), 空速 800h^{-1}

图5 氨气与醛进料比对收率的影响

2.3.2 氨气与醛进料比对收率的影响

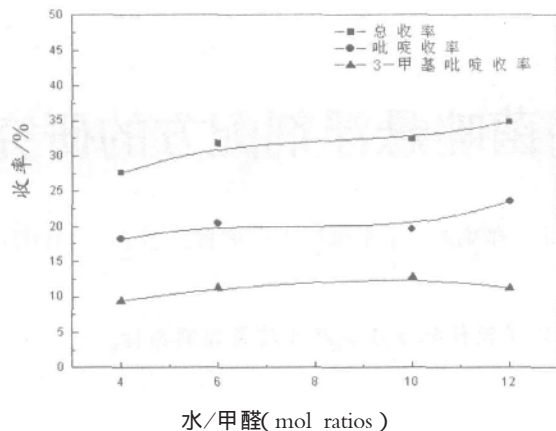
由图5知,随氨气比例升高,产物收率提高,但氨气过量太多,其影响因素变小^[6]。当氨气的进料比低时,即甲醛与乙醛的有机物进料比高时,催化剂因积炭而失活较快,活性时间不长,又气体流速较低,使反应进料管中液体加料较困难,管道易堵塞,造成收率较低。

2.3.1 甲醛、乙醛进料比对收率的影响

图4是反应进行3h后,改变醛料比所得到收率图。可看出其进料比在0.8左右有较好收率。从反应方程看,其比值在0.5及1时,主要生成吡啶和3-甲基吡啶。而醛过量都对提高收率作用不大。因此醛只有满足一定摩尔进料比才能获得较高的收率。

2.3.3 水加入量对收率的影响

图6表明保持一定量的水比有助于提高产物收率。在反应过程中,特别是在实验室条件下,水的带入是不可避免的。而实际上醛都是以40%的水溶液存在的,这就说明反应中水蒸汽能使催化剂脱炭再生。从而有助于保持一定的收率。因此研究反应体系中水的存在量对反应的影响是具有一定意义的。



450℃, 甲醛、乙醛都为 40% 的水溶液, 空速 800h^{-1}

图 6 水加入量对收率的影响

2.4 加入第三组分丙醛对收率的影响

为提高 3-甲基吡啶的收率, 可加入少量丙醛。但不宜过多, 否则会使总收率下降。下表为反应 4h 后的结果^[7]。

甲醛	乙醛	丙醛	吡啶和 3-甲基吡啶的收率 /wt%	吡啶:3-甲基吡啶(wt)
2	1	0	83.15	2.1944
2	0.9	0.1	83.35	1.3041
2	0.8	0.2	76.84	0.8090
2	0.7	0.3	66.45	0.5510

2.5 对催化剂再生及处理条件的探讨

2.5.1 再生温度、程序及时间

韩念和等^[8]详细阐述了焙烧温度对 H-ZSM-5 表面积和表面酸性的影响。指出 $500^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$ 焙烧后,

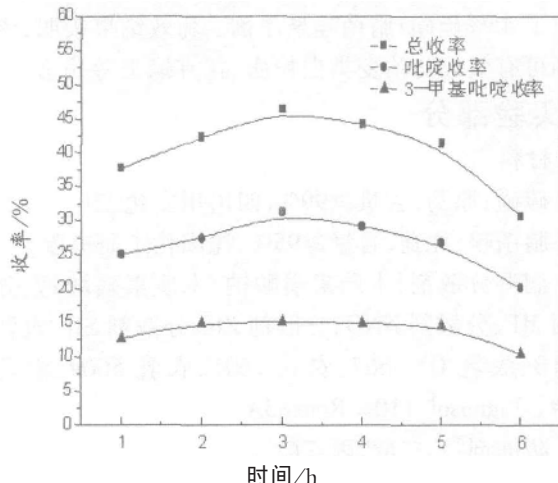
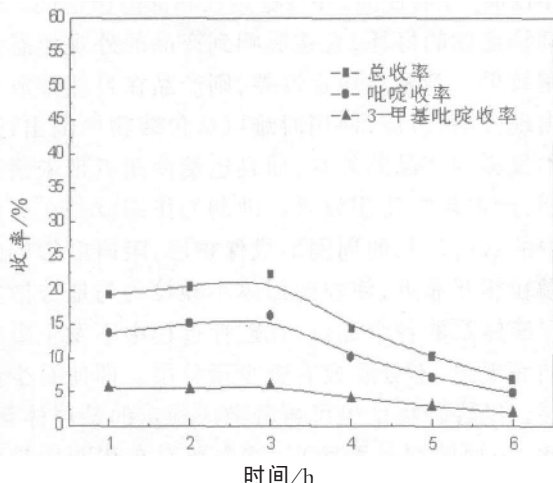
H-ZSM-5 表面积基本不变。 600°C 以下焙烧, 表面酸性基本上是稳定的, 600°C 以上, B 酸逐渐转变为 L 酸。因此选择 550°C 的再生温度是可行的, 在 550°C 下焙烧再生后进行甲醛、乙醛和氨气合成吡啶及其衍生物, 其反应活性没什么变化。一般选择用空气进行氧化烧炭, 采用将再生气中氧浓度逐渐递增的方法, 以控制再生时温度的突升, 防止破坏催化剂的结构^[9,10]。再生时间在 0.5h 内, H-ZSM-5 分子筛积炭基本被烧除。

2.5.2 水蒸气处理

黄曜等^[11]报道用水蒸汽处理 H-ZSM-5 沸石对沸石的表面酸性有影响。在 520°C 、0~20h 内, 随着水蒸汽处理时间的延长, 酸中心数减少, 酸强度减弱。经过对 H-ZSM-5 沸石在 550°C 下水蒸汽处理, 反应结果比催化剂未经水蒸汽处理确实要好些。

2.6 改性 ZSM-5 分子筛

金属离子改性沸石分子筛在目前研究比较热。而 Zn-ZSM-5 分子筛有很多报道应用在烷烃的芳构化^[12,13], 是一种较好的芳构化试剂, 一方面它具有 B 酸中心, 能够促进齐聚过程; 另一方面, 它具有新的 L 酸中心, 能够促进脱氢过程, 催化剂的双中心协同作用促进了低碳烷烃向芳烃的转化。我们选择由 H-ZSM-5 直接经硝酸盐离子交换来合成 Zn-ZSM-5。图 7 分别是未成型改性和成型后改性的反应结果。



反应条件: 反应原料甲醛:乙醛:氨气 = 1:1:4 (mol), 甲醛、乙醛都为 40% 的水溶液, 空速 800h^{-1} , 反应温度 450°C

图 7 改性分子筛反应的结果

该图表明成型的催化剂进行改性后有较好的收率。用液氨作为碱性吸附质, 从热重表征结果知改性后的催化剂酸吸附量降低, 酸强度减弱。有利于反应的进行, 收率提高。

3 结论与展望

H-ZSM-5 分子筛对吡啶及其衍生物的合成具有较好的反应活性稳定性。其较佳的反应条件为: 先对其进行 10h 左右的活化; 反应温度 $450\sim 475^\circ\text{C}$; 甲醛:乙醛:氨气为 1:1~2:4~8 较佳; 空速 800h^{-1} 左右; 再生温度在 550°C 是合适的, 并通入适量水蒸汽; 丙醛的加入能较大程度地提高 3-甲基吡啶地收率;

(下转第 23 页)

差有所增大,但由于进入首效蒸发器的生蒸汽量的限制,首效蒸发器的生产能力得不到充分的发挥。况且由于二次蒸汽的饱和温度降低,导致第二、三效蒸发器的传热温差下降,蒸发系统的生产能力和生产强度也有明显的下降。采用蒸汽喷射热泵后,既增大了进入首效蒸发器的蒸汽量,又提高了第二、三效蒸发器的有效传热温差,因此,整个蒸发系统的生产能力和生产强度均有大幅度的提高。

②该蒸发系统首效生蒸汽压力为 0.8MPa 蒸汽量为 6t/h。在首效前增加了蒸汽喷射泵后,每小时可将 4t 左右的一效二次蒸汽吸收喷射器,经压缩后送入一效作为热源。此时,进入一效的混合蒸汽量为 10t/h。在生蒸汽不变的情况下,进入蒸发系统的热量大大提高,这必将导致蒸发系统生产能力的提高和单位产品能耗的下降。

③众所周知,当首效用蒸汽喷射泵来压缩低压的二次蒸汽,提高了混合蒸汽的热力参数后,蒸发系统的总体热温差有所减少。而多效蒸发器的生产强

度与蒸发系统的总体传热温差成正比。因此,为了增大蒸发系统的总体热温差,就必须将末效蒸发器的真空度提高。在末效增加蒸汽喷射器后,提高了末效的真空度,增大系统的传热温度差。因而蒸发器的生产强度就有较大的提高。

4 结论

蒸汽喷射热泵是以高压蒸汽为动力,用来压缩低压蒸汽,提高了混合蒸汽的压力和饱和温度,增加了低压蒸汽的焓值,从而节约了大量生蒸汽,或在生蒸汽量不变的情况下,提高了蒸发系统的生产能力,达到节能降耗的目的。

参考文献

- 1 时钧,汪家薪,金国珍,陈敏恒,主编.化学工程手册(上卷),化学工业出版社,1996(第二版)
- 2 顾兆林,郁永章.蒸喷热泵在多效蒸发工艺中的应用研究.流体机械,1994,22(12):53-54
- 3 夏庆鑫.多效蒸发装置节能的新技术,中国井矿盐,2000,31(6):43-45

(上接第 3 页)

再生时间在 0.5h 内,H-ZSM-5 分子筛积炭基本被烧除。对分子筛用阳离子进行改性,与 HZSM-5 相比,Zn-HZSM-5 的 B 酸中心变化不明显,L 酸中心减少,对氨气的吸附能力有所下降,保证了适当的酸中心参与反应。

对吡啶及其衍生物的催化合成反应,其工艺过程可采用两套以上的反应装置,一边反应,一边再生,可充分提高产量。另一方面,针对单程转化率不高的问题,未完全反应的甲醛、乙醛和氨气可与吡啶衍生物分离出来后重复使用。催化剂的失活行为和再生条件对催化反应影响很大,因此可研究失活催化剂的再生工艺条件,获得失活催化剂的动力学方程式,为催化剂的再生工艺提供技术基础。

参考文献

- 1 刘长令,汪灿明,于春睿,等.农药,1999,38(5):1~3
- 2 王之德,天然气化工,1994(1):33~37
- 3 魏宝荣,梁娅,薛其峰,等.陕西化工,1994(4):26~28

- 4 肖国民,钱杰生.化工时刊,1997(2):3~5
- 5 WO9700861
- 6 H.Sato,S.Shimizu,N.Abe and K.Hirose.Chemistry,Letters 1994:59~62
- 7 US5013843
- 8 韩念和,刘兴云,李宣文,余励勤,庞礼.燃料化学学报,1987,5(4):289~297
- 9 于甦生,赵静,杨冰,等.华东理工大学学报,2000,26(6):326~328
- 10 Sung-Jeng Jong,Ajit R.Pradhan,Jin-Fu Wu,et al.J Catal. 1998,174(2):210~218
- 11 黄曜,李全芝,殷行知,周佩玲.石油化工,1992,21(10):641~645
- 12 程谟杰,王江迈,杨亚书,李灿.物理化学学报,1995,11(8):724~729
- 13 程谟杰,杨亚书,王江迈,李灿.石油化工,1996,25(7):458~461