

文章编号: 1007-6492(1999) 01-0012-03

快凝 Ni-Al 基催化剂制备脂肪伯胺 反应参数的优化

张国胜¹, 沈宁福², 王西科², 陈海松³

(1. 北京科技大学材料学院, 北京 100083; 2. 郑州工业大学材料研究中心, 河南 郑州 450002; 3. 郑州工业大学化工学院, 河南 郑州 450002)

摘 要: 利用快速凝固 Ni-Al-Si-Fe-Ce 合金制备了新型 Raney Ni 催化剂. 用正交试验法对其脂肪腈加氢制备伯胺的反应参数进行了优化. 结果表明: 在本试验调节范围内, 在 $P_{H_2}=3.0\text{ MPa}$, $P_{NH_3}=0.9\text{ MPa}$, $T=155\text{ }^\circ\text{C}$, $t=1.50\text{ h}$, $m(\text{Cat.})/m(\text{RCN})=0.5\%$ 的反应条件下此新型催化剂具有很好的催化性能, 脂肪腈转化率和伯胺选择性分别达到了 99.07% 和 94.41%.

关键词: 快凝 Ni-Al 合金; 催化性能; 脂肪腈加氢; 优化

中图分类号: TG 133; O 623.731

文献标识码: A

0 引言

利用快速凝固技术可以有效地改善催化剂前置体合金及活化后金属催化剂的结构, 进而使催化剂的性能得到大幅度提高^[1,2]. Ni-Al 基合金是制备工业上广泛应用的骨架 Ni (Raney Ni) 催化剂的前置体合金, 将 Ni-Al 合金投入碱性溶液中抽取其中的 Al 便可得到多孔结构、大比表面、高活性的 Ni 催化剂, 即 Raney Ni. 利用快速凝固 Ni-Al 合金制备的新型 Raney Ni 催化剂在某些有机加氢反应中已显示出比常规催化剂更为优异的性能^[3~5]. 关于快速凝固 Ni-Al 基合金新型催化材料的研究目前正受到相关领域科研工作者的高度重视.

脂肪腈加氢反应是精细化工领域制备季铵盐的一个中间过程, 通常其反应产物为伯胺、仲胺和叔胺的混合物. 工业上通过调整化学反应条件选择地生产伯胺或仲胺, 用以制备单烷基或双烷基季铵盐. 该反应通常用 Raney Ni 作催化剂, 但对催化剂的活性和选择性有严格的要求. 文献^[3]已经对快速凝固 Ni-Al-Si-Fe-Ce 合金制备的新型 Raney Ni 的结构与十八腈加氢催化性能进行了一些评价性研究, 结果表明: 此新型催化剂具有比常规 Raney Ni 更高的活性, 在脂肪加氢制备脂肪伯胺

和脂肪仲胺反应上均有很好的选择性. 本文利用正交试验法对其十八腈加氢制备伯胺的化学反应条件进行了优化.

1 实验方法

母合金用纯金属在 ZG-10B 型中频感应电炉中配制. 熔炼时为防止氧化先将系统压力降至 $1.0\times 10^{-3}\text{ Pa}$, 然后充 0.05 MPa 的 Ar 气保护. 快速凝固合金的制备采用单辊旋铸法, 铜辊线速度为 27.5 m/s , 熔体过热至 1723 K, 所得条带厚度 40 μm 左右. 将快凝条带球磨、筛分后, 选取粒度在 40~56 μm 之间的样品进行活化处理, 活化工艺见表 1 所示. 处理好的催化剂样品用蒸馏水洗至中性, 再用乙醇清洗两次, 然后用一定量的脂肪腈包裹, 烘干乙醇, 压制成片待用.

催化性能的测试用 FYX 05A 型高压反应釜完成. 反应产物采用化学分析方法, 参照 ASTM D 2074-92 标准测定. 催化剂的活性用腈的转化率 (胺与腈所占的脂肪链当量的百分比) 表征, 选择性用目标产物 (伯胺) 与总胺所占的脂肪链当量之百分比表征. 计算公式为:

$$\begin{aligned} \text{转化率 } C &= M_{\text{腈}} \times (W_{\text{伯}}/M_{\text{伯}} + \\ &\quad 2 \times W_{\text{仲}}/M_{\text{仲}} + 3 \times W_{\text{叔}}/M_{\text{叔}}) \times 100\% \\ \text{伯胺选择性} &= M_{\text{腈}} \times W_{\text{伯}} / (M_{\text{伯}} \times C) \times 100\% \end{aligned}$$

收稿日期: 1998-06-27; 修订日期: 1998-12-15

基金项目: 化工部重点基础研究资助项目 (93-23-01)

作者简介: 张国胜 (1966-), 男, 河南省温县人, 北京科技大学博士研究生, 讲师, 主要从事非晶态催化剂的研究.

式中, $W_{\text{伯}}$, $W_{\text{仲}}$, $W_{\text{叔}}$ 分别表示产物中伯胺、仲胺和叔胺质的质量分数(%); $M_{\text{腈}}$, $M_{\text{伯}}$, $M_{\text{仲}}$, $M_{\text{叔}}$ 分别表示脂肪腈、伯胺、仲胺和叔胺的分子量.

本文采用上海吴泾化工厂的中间产品十八腈作加氢物料. 用气相色谱法测定脂肪腈、伯胺、仲胺和叔胺的平均分子量分别为 250, 255, 493 和 731.

表 1 活化处理的工艺参数

m(合金) / m(NaOH)	NaOH 的质 量分数/ %	温度 /K	时间 /h
1:10	25	343±2	1.50

2 实验结果及分析讨论

2.1 正交试验

脂肪腈加氢反应的影响因素有很多, 本文选取氢压(MPa)、反应温度(K)、反应时间(h) 和催化剂用量($m(\text{Cat.})/m(\text{RCN})$), 等 4 种主要因素为因子进行正交试验. 参考工业上常用的脂肪腈加氢反应条件, 对每个因子设计 3 种水平, 然后按照正交的原则设计 9 组试验, 见表 2 所示. 其它条件则完全相同: 投料量 200 g, 含氮 23% 的氨水 3 g, 氢压 0.7 MPa, 搅拌速度 1200 r / min .

表 2 正交试验表

编号	氢压 /MPa	反应温 度/℃	反应时 间/h	催化剂 用量/ %
1	4.0	160	1.75	1.0
2	4.0	150	1.50	0.5
3	4.0	140	1.00	0.3
4	3.0	160	1.50	0.3
5	3.0	150	1.00	1.0
6	3.0	140	1.75	0.5
7	2.0	160	1.00	0.5
8	2.0	150	1.75	0.3
9	2.0	140	1.50	1.0

为了保证试验结果的可靠性, 共进行了两轮正交试验. 对反应产物的化学分析结果表明: 两轮试验具有很好的重复性. 表 3 是第一轮正交试验结果.

2.2 正交试验结果分析

将两轮试验结果取平均值, 然后对脂肪腈转化率、伯胺选择性和反应产物中的伯胺的质量分数随反应条件的变化情况(取各水平所对应的实验结果的算术平均值) 进行分析, 见图 1 所示. 从图可以看出, 在氢压为 3.0 MPa 时, 转化率达到最大值, 当氢压升至 4.0 MPa 时反而略有降低, 而当氢压降至 2.0 MPa 时转化率下降较大; 反应

温度为 434 K 时转化率最高, 反应温度降至 424 K 时转化率最低, 反应温度为 414 K 时转化率反而略有上升; 反应时间为 1.50 h 时转化率达到最大值, 反应时间为 1.00 h 时转化率要低一些, 而当反应时间延长至 1.75 h 时转化率有较大幅度下降, 说明随着时间的延长, 此反应会向逆方向进行; 催化剂用量在 0.5%~1.0% 之间对转化率影响不大, 后者略高一些, 当催化剂用量降至 0.3% 时转化率下降较大. 总的来说, 氢压低于 3.0 MPa, 反应温度低于 160 ℃, 反应时间低于 1.50 h, 催化剂用量低于 0.3%, 对转化率有显著影响.

表 3 第一轮正交试验结果 %

编号	伯胺的质量分数	转化率	选择性
1	92.49	99.49	91.10
2	90.75	99.37	89.43
3	78.49	85.15	90.23
4	88.34	98.83	87.54
5	90.37	98.42	89.92
6	90.43	95.30	92.94
7	89.91	97.03	90.75
8	73.18	77.72	92.21
9	91.20	96.51	92.54

当氢压为 2.0 MPa 时, 选择性最好, 随着氢压的升高选择性逐步下降; 反应温度在 414 K 时选择性最好, 温度升高选择性下降; 反应时间为 1.75 h 时选择性有所下降; 催化剂用量越大, 选择性越好, 但变化幅度较小. 作为对选择性指标的补充, 反应产物中的伯胺含量(伯胺的质量分数), 当氢压为 3.0 MPa, 反应温度为 434 K, 反应时间为 1.5 h, 催化剂用量在 0.5%~1% 之间(两者差别不大, 后者略高一些) 时最高.

表 4 是转化率、选择性和伯胺含量随各因子变化的极差计算结果. 从中可以看出各因子对三者的影响大小存在差异.

对伯胺含量的影响从大到小依次排序为: 催化剂用量、氢压、反应时间、反应温度.

对选择性的影响从大到小依次排序为: 反应时间、反应温度、氢压、催化剂用量.

对转化率的影响从大到小依次排序为: 催化剂用量、反应温度、氢压、反应时间

表 4 极差分析结果 %

指标	氢压	反应温度	反应时间	催化剂用量
转化率	5.13	5.71	3.99	10.25
选择性	1.73	2.00	2.76	1.05
伯胺含量	7.28	6.82	7.15	9.78

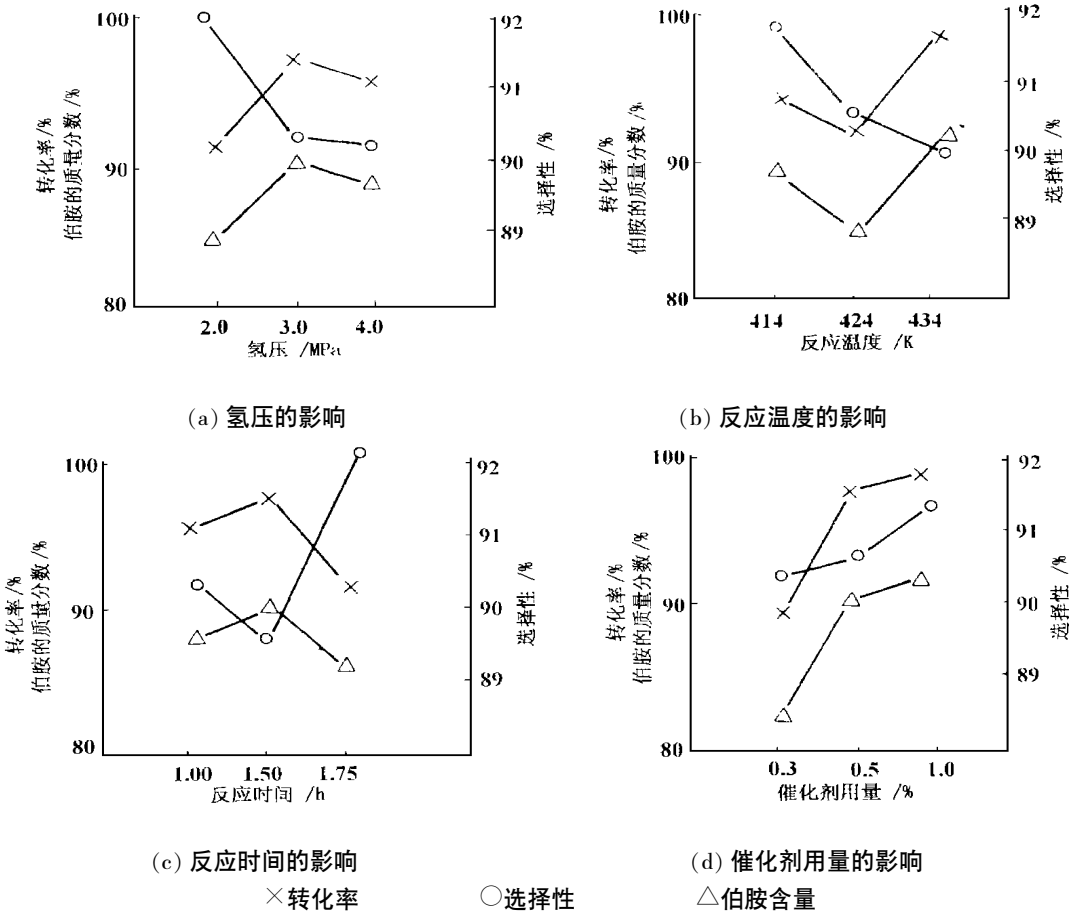


图 1 转化率、选择性和伯胺含量随反应条件变化曲线

2.3 反应条件优化结果

根据上述分析,按照同时兼顾转化率和选择性,在两者有冲突时参考伯胺含量和极差计算结果的原则,对 4 种因子可作如下判定:氢压 3.0 MPa,反应温度 155 ℃,反应时间 1.50 h,催化剂用量 0.5%是适宜的化学反应条件.

除了氢压、反应温度、反应时间 和催化剂用量之外,氨压也是影响转化率和选择性的重要因素之一.引入氨压的目的在于抑制仲胺和叔胺的生成,提高伯胺选择性.但由于氨对催化剂有一定的毒性,对转化率有不利影响.快凝催化剂具有较高的抗中毒能力,适当提高氨压会提高快凝催化剂的伯胺选择性而对转化率影响不大^[3].将氨压从 0.7 MPa 增至 0.9 MPa 而维持其它反应条件不变的试验结果表明:这一改变可以使选择性提高 2%以上,而转化率基本上不变化.

完整的优化反应条件见表 5 所示,表 6 是在此反应条件下的试验结果.从中可以看出:与 9 组正交试验结果相比,此结果同时具有很高的转化率和选择性,尤其是伯胺含量更是高于 9 组试验中的任何一组,达 95.52%,已接近国标优质品水平(96%),充分证明了表 5 是一个很好的适用于

快速凝固 Ni Al Si Fe Ce 合金脂肪腈加氢制备伯胺催化剂的反应条件.

表 5 优化的化学反应条件

氢压 /MPa	氨压 /MPa	温度 /K	时间 /h	催化剂用量 /%
3.0	0.9	428	1.5	0.5

表 6 优化反应条件下的试验结果 %

伯胺	仲胺	叔胺	转化率	选择性
95.52	4.16	1.29	99.07	94.41

3 结论

快速凝固 Ni Al Si Fe Ce 合金制备的新型 Raney Ni 催化剂,在本文试验调节范围内, $P_{H_2}=3.0\text{ MPa}$, $P_{NH_3}=0.9\text{ MPa}$, $T=428\text{ K}$, $t=1.50\text{ h}$, $m(\text{Cat})/m(\text{RCN})=0.5\%$ (质量分数,%)的反应条件是适用于脂肪腈加氢制备伯胺的最佳反应条件.在此条件下脂肪腈转化率和伯胺选择性分别达到了 99.07%和 94.41%.

(下转 23 页)

参考文献

[1] ANNDERSON P P.FOUND A A.Power System Con - trol and Stability [M] .Iowa :Iowa State University Press ,1977.37—44.

[2] 孙祥林.电力系统暂态稳定的简化突变理论模型[J] . 郑州工学院学报,1993,14(2) :1—6.

[3] MIBING A M,WVONG M D.Transient stability anal - ysis of multi machine power system by catastrophe theory [J] JEE Proceedings ,136,Part C July 1989.

[4] POSTON T,STEWART T.Catasphe Theory and Its Applications[M] [s 1 .] :Pit man ,1978.176—178.

Quick — calculation Catastrophe Theory Method for the Transient Stability of Multi machine Power Systems

LI Li

(College of Electrical and Information Engineeing ,Zhengzhou University of Technology ,Zhengzhou 450002,China)

Abstract :According to the catastrophe theory proposed by Thom the mathe matical model for an equivalent two — machine power systems is transfor med into an appropriate catastrophe theory model .Using this mod - el judgement of whether a power system is stable after disturbance can be made by quick calculation and it do not need to take more time to solve the set of nonlinear differential equations .The catastrophe theory re - sults compare favourably with the traditional time — solution results for the WSCC system for the same faults or disturbances .

Key words :power system ;transient stability ; quick — calculation method ;catastrophe theory

(上接 14 页)

参考文献

[1] YOKOYAMA A,KOMIYAMA H,LNOUE H.et al . The hydrogenation of carbon monoxide by amorphous ribbons[J] J Catal ,1981,68;355.

[2] PEUCKET M,BAIKER A.Hydrogenation of carbon mono — xide on amorphous Fe₈₁B_{13.5}Si_{3.5}C₂[J] .J Chem Soc Faraday Trns ,1985,81(1) ;2797.

[3] 张国胜 .快速凝固 Ni — Al 基合金有机加氢催化剂的研究 [D] . 郑州:郑州工业大学,1996.

[4] 闵恩泽 .工业催化剂的研制与开发 [M] . 北京:中 国石化出版社,1997.195

[5] 张海峰,李 杰,宋启洪等.急冷 Ni — Al 合金显微结 构及催化性能 [J] .材料科学进展,1993,7(3) :225.

Optimization of Reaction Conditions for Fatty Ntrile Hydrogenation to Pri mary Amine Catalyzed by Rapidly Solidified Ni AlSi FeCe Alloy

ZHANG Guo — sheng¹, SHEN Ning — fu², WANG Xi — ke², CHEN Hai — song³

(1.College of Materials Science and Engineering .University of Science and Technology Beijing ,Beijing 100083,China ; 2.Re - search Center for Materials ,Zhengzhou University of Technology ,Zhengzhou 450002,China ; 3.College of Electrical and Infor - mation Engineering ,Zhengzhou University of Technology ,Zhengzhou 450002,China)

Abstract :A new kind of Raney Ni catalyst was prepared from rapidly solidified Ni AlSi FeCe alloy precursor . Cross experi mentation was carried out to opti nize the reaction conditions for fatty nitrile hydrogenation to pri mary amine catalyzed by this new catalyst . The results show that the new catalyst produces favourable catalytic properties under the conditions of $P_{H_2}=3.0\text{ MPa}$, $P_{NH_3}=0.9\text{ MPa}$, $T=428\text{ K}$, $t=1.50\text{ h}$, $\text{Cat.} / \text{RCN}=0.5\%$ (wt . — wt . %) within the adjusting margin , the corresponding conversion ratio of fatty nitrile and selectivity of pri mary amine are up to 99.07% and 99.41% respectively .

Key words :rapid solidification ; Ni — Al alloy ; catalysis ; hydrogenation of fatty nitrile