

Pd-La/镁铝尖晶石催化剂上气相胺化法合成 2,6-二异丙基苯胺

姜瑞霞¹, 谢在库², 张成芳¹, 陈庆龄²

(1 华东理工大学化工工艺研究所, 上海 200237; 2 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院, 上海 201208)

摘要: 采用硝酸铝和硝酸镁混合溶液浸渍氧化铝, 干燥后高温焙烧制得尖晶石载体, 再用氯化钯和硝酸镧混合溶液浸渍该载体, 制成 Pd-La/尖晶石催化剂。研究了该催化剂上的气相胺化合成 2,6-二异丙基苯胺。采用 BET 孔结构测试和 XRD, TG, FT-IR 及 SEM 等手段对新鲜及失活催化剂进行了表征, 考察了胺化反应前后催化剂性质的变化。结果表明, 失活催化剂上的积碳分别沉积在金属和载体上, 这两种不同性质的积碳可分别在 242 和 324 °C 燃烧, 积碳中含有芳环、脂环、烷基、稠环芳烃和胺基物。催化剂的失活是由于气相胺化反应产物 2,6-二异丙基苯胺和中间产物 2,6-二异丙基环己胺均为碱性的大分子物质, 它们容易吸附在催化剂的酸性载体上, 并进一步生成更大的分子而形成积碳。

关键词: 钯, 镧, 镁铝尖晶石, 负载型催化剂, 2,6-二异丙基苯酚, 气相胺化, 2,6-二异丙基苯胺, 积碳, 催化剂失活

中图分类号: O643 文献标识码: A

Synthesis of 2,6-Diisopropylaniline by Gas-Phase Amination on Mg-Al Spinel-Supported Pd-La Catalyst

JIANG Ruixia^{1*}, XIE Zaiku², ZHANG Chengfang¹, CHEN Qingling²

(1 Institute of Chemical Technology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2 Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China)

Abstract: 2,6-diisopropylaniline (2,6-DIPA) is an important intermediate in organic chemical industry. The methods to synthesize 2,6-DIPA have been developed in two different ways, alkylation of aniline and gas-phase amination of 2,6-diisopropylphenol (2,6-DIPP). The gas-phase amination is an ideal method for the synthesis of 2,6-DIPA for its high conversion and selectivity, but the reaction condition (such as space velocity) and catalyst stability still need to be improved. In this paper, the magnesia-alumina spinel support was prepared by impregnating Al₂O₃ with an aqueous solution of aluminium nitrate and magnesium nitrate and then calcinating at high temperature. The Pd-La/spinel catalyst was obtained by impregnating the spinel support with an aqueous solution of palladium chloride and lanthanum nitrate and used in the gas-phase amination of 2,6-DIPP at a high liquid hourly space velocity of 0.3 h⁻¹ for a relative long time of 300 h. The conversion of 2,6-DIPP, selectivity for 2,6-DIPA, and yield of 2,6-DIPA dropped from 98.5%, 88.9%, and 87.5% to 61.8%, 69.3%, and 42.8%, respectively, after reaction for 480 h. The fresh and coked catalysts were characterized by BET surface area, XRD, TGA, and SEM measurements. The results showed that the two kinds of coke formed on the metal and the support could be burnt up at about 242 and 324 °C, respectively. The coke contains aromatic and aliphatic rings, alkyl groups, condensed ring aromatic hydrocarbon, and amine groups. The reason for catalyst deactivation can be explained as follows: both the product 2,6-DIPA and the intermediate product 2,6-diisopropylcyclohexamine are large basic molecules, they can adsorb on the acid catalyst support easily and generate larger molecules that form carbon deposit on the catalyst through polymerization. The basic promoter La can neutralize the strong acid sites on the catalyst and inhibit the formation of carbon deposit.

收稿日期: 2002-10-21. 第一作者: 姜瑞霞, 女, 1975 年生, 博士研究生.

联系人: 姜瑞霞. Tel: (021)68462197-6410; E-mail: ruixiajiang@yahoo.com.cn.

Key words: palladium, lanthanum, magnesia-alumina spinel, supported catalyst, 2,6-diisopropylphenol, gas-phase amination, 2,6-diisopropylaniline, carbon deposit, catalyst deactivation

2,6-二异丙基苯胺是一种重要的有机化工中间体,主要用于制备农药、医药、染料和食品添加剂等。2,6-二异丙基苯胺的合成方法主要有苯胺烷基化法和2,6-二异丙基苯酚气相胺化法。早在上个世纪50年代,Bayer公司就开展了苯胺液相烷基化法的研究,该法需高温高压。1987年Air Products and Chemicals公司开发的苯胺气相烷基化法采用分子筛催化剂,其产物选择性差。1981年BASF公司^[1,2]开发了酚类化合物气相胺化法制备2,6-二异丙基苯胺,反应温度仅200℃,产物总产率高于90%。1996年湖南化工研究院^[3]开展了2,6-二异丙基苯酚气相胺化法制备2,6-二异丙基苯胺的研究,在空速0.1 h⁻¹,反应时间300 h的条件下,2,6-二异丙基苯酚的转化率大于90%,产物2,6-二异丙基苯胺的单程选择性大于70%。气相胺化法因转化率和选择性高,所以是合成2,6-二异丙基苯胺的理想路线,具有一定的工业化前景,但其反应条件(如空速)和催化剂的稳定性有待改进。目前对于2,6-二异丙基苯酚胺化反应的研究仅限于催化剂的制备方面,关于催化剂在反应过程中的变化及其失活原因尚未见文献报道。

我们曾研究了Pd-助剂/Al₂O₃催化剂上气相胺化法合成2,6-二异丙基苯胺^[4],并初步探讨了胺化反应的机理^[5]。本文在此基础上对催化剂加以改进,制备了Pd-La/尖晶石催化剂,在较高的空速下进行了较长时间的反应,并对新鲜及失活催化剂进行了表征,探讨了催化剂的失活原因,为优化反应条件及实现失活催化剂的再生提供理论依据。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

用硝酸铝和硝酸镁混合溶液浸渍条状Al₂O₃,干燥后高温焙烧制得尖晶石载体。采用等体积浸渍法用氯化钯和硝酸镧混合溶液浸渍该载体,干燥后即制成Pd-La/尖晶石催化剂样品。

1.2 失活催化剂上积碳的分离

用40%的氢氟酸溶液溶解失活催化剂,分离出的沉淀物用蒸馏水洗涤后在120℃干燥即得到分离的碳^[6]。由于在处理过程中积碳没有发生化学变化,因此关于积碳组成的信息是可信的^[7]。

1.3 催化剂评价

气相胺化反应在内径20 mm的不锈钢管式固定床反应器内进行,催化剂装填量为20 g。原料2,6-二异丙基苯酚经微量计量泵进入预热器中汽化后与NH₃和H₂一起进入反应器。反应温度220℃,液时空速0.3 h⁻¹。反应产物经冷阱冷凝后,定时取出液体产物,采用HP 4890型气相色谱仪HP-35(35%二苯基-65%二甲基硅氧烷共聚物)毛细管色谱柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm)进行分析^[8]。

1.4 催化剂表征

孔结构测试在美国Micromeritics公司Degasorb 2600型吸附仪上进行。样品在烘箱内于190℃烘1 h,再进行真空脱气,脱气真空度<6.67×10⁻² Pa,脱气温度300℃,脱气时间4 h。

XRD测试在日本理学DMAX-1400型X射线粉末衍射仪上进行,扫描范围5°~70°,电压40 kV,电流40 mA,Cu K_α辐射。

TG和DTA测试在美国Universal V2.5H型热分析仪上进行,样品于空气气氛中在40~800℃范围内以20℃/min的速率升温。

FT-IR测试采用德国Bruker公司IFS 88型红外光谱仪,扫描范围4 000~500 cm⁻¹,分辨率4.0 cm⁻¹。

样品的形貌在日本电子株式会社(JEOL)JSM-35C型扫描电子显微镜上观测。取样品颗粒,切平,粘于样品台,经处理后,在25 kV电压及10~11 A电流下拍摄。

2 结果与讨论

2.1 胺化反应

Pd-La/尖晶石催化剂上2,6-二异丙基苯酚的气相胺化反应结果如图1所示。在220℃、液时空速0.3 h⁻¹和H₂流速30 ml/min的反应条件下,催化剂的初始活性较高,随着反应的进行,转化率和选择性下降,反应至480 h时,酚的转化率从初始的98.5%降至61.8%,胺相对酚的选择性从初始的88.9%降至69.3%,胺的产率从初始的87.5%降至42.8%。

2.2 孔结构分析

反应结束后催化剂在氢气气氛保护下降至室

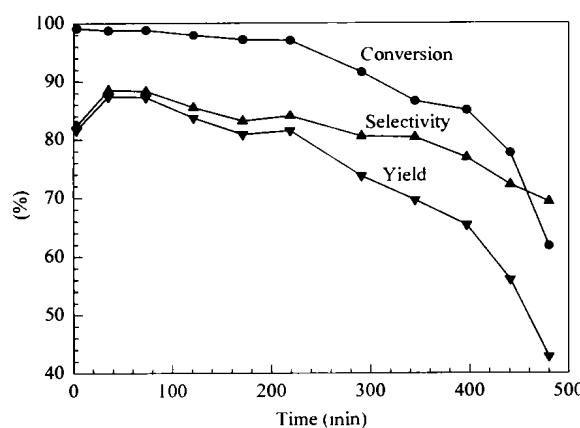


图1 Pd-La/尖晶石催化剂上的胺化反应

Fig 1 Amination of 2,6-diisopropylphenol to 2,6-diisopropylaniline over the Pd-La/spinel catalyst

Reaction conditions: $t = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, LHSV = 0.3 h^{-1} ,
 H_2 flow rate = 30 ml/min .

温, 催化剂的颜色由反应前的浅灰色变为反应后的墨绿色。反应后催化剂上的积碳量为 28%。反应前后催化剂的物理性质如表 1 所示。可以看出, 反应后催化剂的比表面积和孔体积均下降, 可知反应过程中催化剂表面有积碳生成。催化剂比表面积的下降与催化活性紧密相关, 因为有机物的沉积阻碍了反应物分子与催化剂活性中心的接触。碳沉积在催化剂表面, 覆盖了活性中心, 从而导致 Pd-La/尖晶石催化剂失活。

表1 新鲜及失活 Pd-La/尖晶石催化剂的物理性质

Table 1 Physical characteristics of Pd-La/spinel catalysts

Catalyst	Surface area (m^2/g)	Pore volume (cm^3/g)	Most probable pore diameter (nm)
Fresh catalyst	172.4	0.3983	7.64
Coked catalyst	101.1	0.3702	11.53

2.3 XRD 分析

催化剂的 XRD 谱如图 2 所示。可以看出, 与新鲜催化剂相比, 失活催化剂上有明显的积碳峰。图 3 为从失活催化剂上分离出的积碳的 XRD 谱, 与新鲜及失活催化剂的 XRD 谱对比可知, 该积碳可能包含带有芳环、烷基和脂环支链的稠环芳烃^[9]。

2.4 TG 和 DTA 分析

新鲜及失活催化剂的 DTA 和 TG-DTG 曲线分别如图 4 和图 5 所示。新鲜催化剂的 DTA 曲线上没有峰。TG-DTG 曲线表明主要的失重低于 200 °C, 是由催化剂样品的物理吸附水的脱附及表面物种的挥发造成的。失活催化剂的 DTA 曲线在 241.6

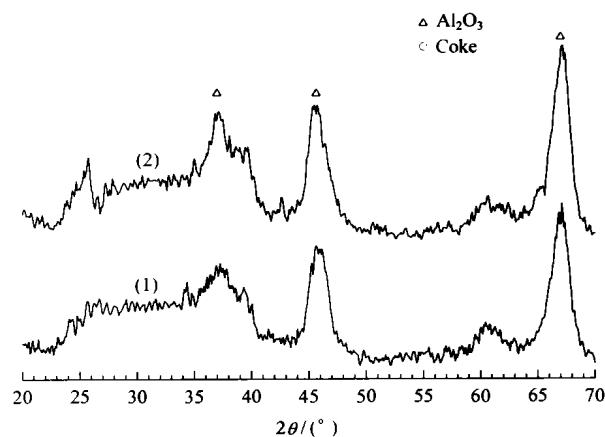


图2 Pd-La/尖晶石催化剂的XRD谱

Fig 2 XRD patterns of the Pd-La/spinel catalysts

(1) Fresh catalyst, (2) Coked catalyst

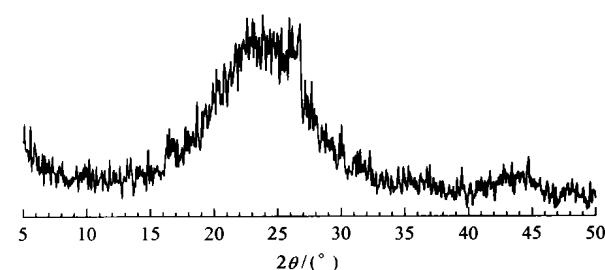


图3 从失活 Pd-La/尖晶石催化剂上分离的积碳的 XRD 谱

Fig 3 XRD pattern of coke extracted from coked

Pd-La/spinel catalyst

℃有一个尖峰, 是由沉积在催化剂金属组分上的碳燃烧生成的, 而 $323.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处的峰是由沉积在催化剂载体酸性中心上的碳引起的^[6,10]。失活催化剂的 TG 曲线表明, 烧碳导致催化剂大幅度失重。与

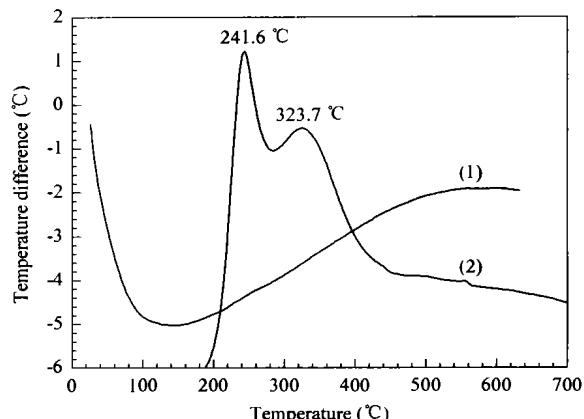


图4 Pd-La/尖晶石催化剂的DTA曲线

Fig 4 DTA curves of Pd-La/spinel catalysts

(1) Fresh catalyst, (2) Coked catalyst

DTA 曲线相对应, 在 TG-DTG 曲线上, 82.0 ℃ 处的失重峰是由水的脱附形成的; 188 ℃ 处的第二个失重峰失重量为 0.02745 mg, 是由沉积在金属上的碳燃烧生成的; 335.1 ℃ 处的第三个失重峰最大, 失重量为 0.08685 mg, 是由催化剂载体酸性中心上沉积的碳所致。上述结果表明, 碳主要沉积在载体上, 并且可在低于 450 ℃ 的条件下烧掉。

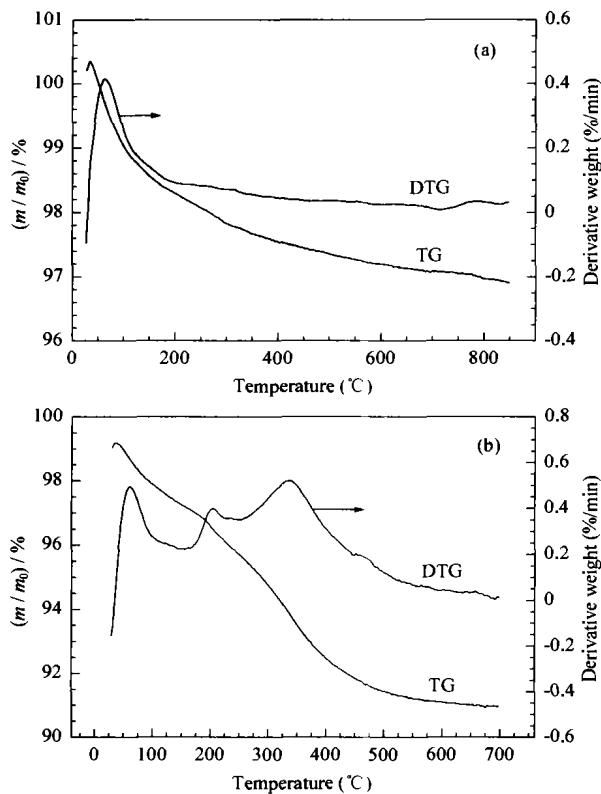


图 5 Pd-La/尖晶石催化剂的 TG-DTG 曲线

Fig 5 TG-DTG curves of Pd-La/spinel catalysts
(a) Fresh catalyst, (b) Coked catalyst

2.5 FT-IR 分析

从图 6 的红外光谱可知, 与新鲜催化剂相比, 失活催化剂的 IR 谱上出现了 1467, 2873 和 2967 cm^{-1} 三个新吸收带。其中, 1467 cm^{-1} 吸收带为 CH_3 的不对称弯曲振动, 2873 和 2967 cm^{-1} 为 CH_3 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动。

图 7 为从失活催化剂上分离出的积碳的 FT-IR 谱。3415 和 3235 cm^{-1} 为胺基的吸收带, 1326 cm^{-1} 为 $\text{Ar}-\text{NH}_2$ 中 C-N 的伸缩振动吸收带; 1469 cm^{-1} 为 CH_3 的不对称弯曲振动吸收带, 2878 和 2965 cm^{-1} 为 CH_3 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动吸收带; 1636 和 865 cm^{-1} 由稠环芳烃产生;

1400, 1084, 1124 和 965 cm^{-1} 为 1,2,3-三取代苯基上 C=C 键的特征吸收带; 1365 cm^{-1} 为异丙基的吸收带; 1183 cm^{-1} 由 Ar-OH 的 C-O(H) 振动产生^[11,12]。这些都表明积碳中含有稠环芳烃、芳环、烷基和胺基。

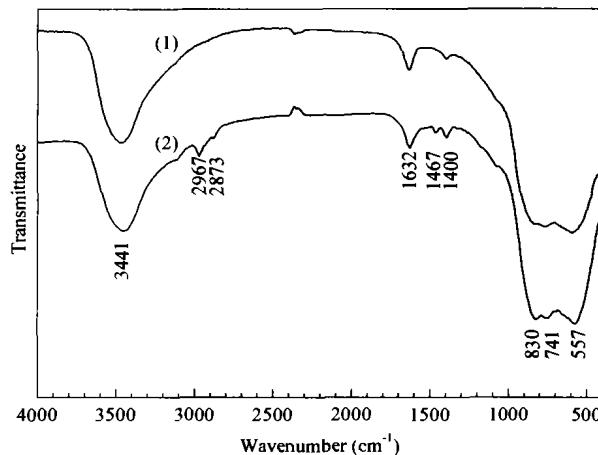


图 6 Pd-La/尖晶石催化剂的红外光谱

Fig 6 FT-IR spectra of Pd-La/spinel catalysts
(1) Fresh catalyst, (2) Coked catalyst

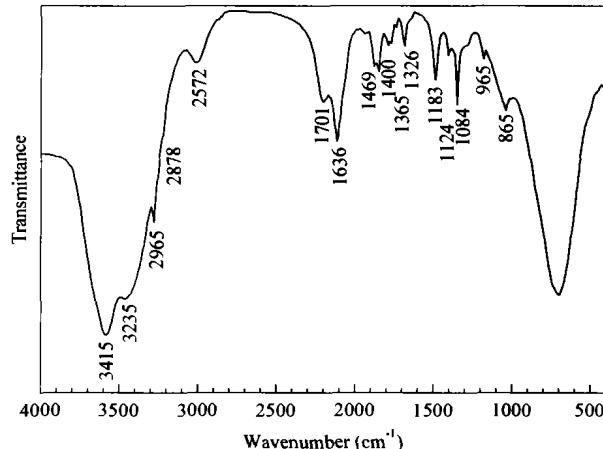


图 7 从失活 Pd-La/尖晶石催化剂上分离的积碳的红外光谱

Fig 7 FT-IR spectrum of coke extracted from the coked Pd-La/spinel catalyst

2.6 SEM 分析

图 8 为新鲜及失活催化剂的 SEM 照片。可以看出, 新鲜催化剂表面颗粒小, 粒度比较均匀, 而失活催化剂表面覆盖有大块的积碳。

综上所述, 随着胺化反应的进行, 催化剂逐渐失活, 积碳是催化剂失活的主要原因, XRD 谱和 IR 谱表明积碳含有芳环、烷基、脂环、稠环芳烃和胺基物。

文献中关于胺化反应催化剂的深入研究多集中

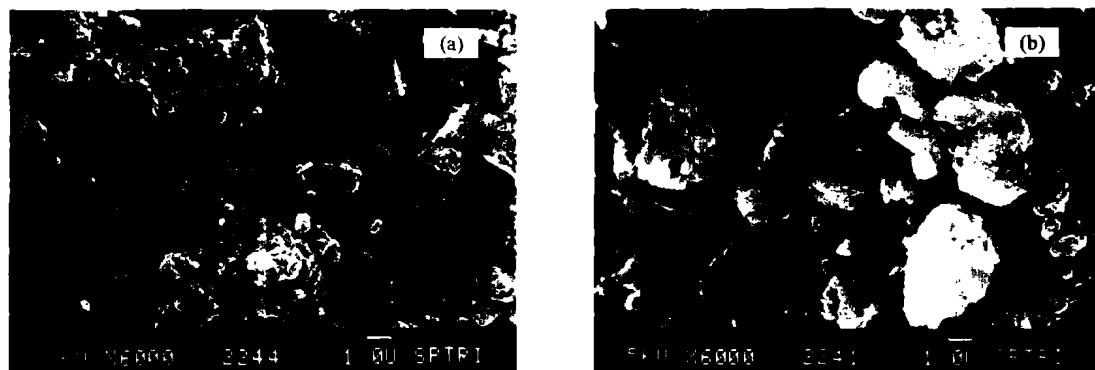


图 8 Pd-La/尖晶石催化剂的 SEM 照片

Fig 8 SEM photographs of Pd-La/spinel catalysts
(a) Fresh catalyst, (b) Coked catalyst

于苯酚胺化制苯胺。Watanabe 等^[13]研究了 TiO_2 - SiO_2 等氧化物催化剂上的苯酚气相胺化反应, 结果表明, 胺化反应通过苯酚吸附在催化剂的酸性中心上得以完成, 中等强度的酸中心活性最高, 催化剂上的强酸中心可被苯酚或苯胺毒化。Katada 等^[14]研究了苯酚与氨在 FAU、BEA、MFI 和 MOR 等几种分子筛上合成苯胺的反应, 并提出了分子筛催化胺化反应的机理。在他们提出的反应过程中, 苯胺的脱附是速率控制步骤。催化剂酸性强则活性低, 这是因为酸性强的催化剂对苯胺的吸附作用大。MOR 分子筛上的胺化反应进一步说明, 对苯胺的强吸附导致生成大的分子。

气相胺化反应的产物 2,6-二异丙基苯胺和中间产物 2,6-二异丙基环己胺^[5]均为碱性物质, 其中含有芳环、烷基、脂环和氨基。它们容易吸附在催化剂的酸性载体上而难以脱附, 并进一步生成更大的分子而聚合形成积碳, 导致催化剂失活。碱性助剂 La 的加入可以中和催化剂上较强的酸中心, 从而减缓积碳的生成。另外, 适当降低反应空速和反应温度也可减缓积碳的生成, 还可以在低于 450 ℃的适宜条件下通过烧碳实现失活催化剂的再生。

参 考 文 献

- 1 Goetz N, Jacobs P, Hupfer L, Toussaint H, Reiss W. EP 53 819. 1982
- 2 Goetz N, Hupfer L, Franzischka W, Reiss W, Koernig W. DE 3 425 629. 1986
- 3 刘智凌, 廖文文, 谭卫宁, 邹德元, 王宇, 陈平. 石油化工(Liu Zh L, Liao W W, Tan W N, Zou D Y, Wang Y, Chen P. Petrochem Technol), 1999, 28(9): 585
- 4 姜瑞霞, 谢在库, 张成芳, 陈庆龄, 刘振新. 见: 第八届全国青年催化学术会议论文摘要集. 北京: 清华大学出版社(Jiang R X, Xie Z K, Zhang Ch F, Chen Q L, Liu Zh X. In: Proceedings of 8th Chinese National Young Conference on Catalysis. Beijing: Tsinghua Univ Press), 2001. 267
- 5 姜瑞霞, 谢在库, 张成芳, 陈庆龄. 石油化工(Jiang R X, Xie Z K, Zhang Ch F, Chen Q L. Petrochem Technol), 2002, 31(12): 966
- 6 Li C L, Novaro O, Bokhimi X, Munoz E, Boldu J L, Wang J A, Lopez T, Gomez R, Batina N. *Catal Lett*, 2000, 65(4): 209
- 7 Best D A, Wojciechowski B W. *J Catal*, 1977, 47(1): 11
- 8 姜瑞霞, 谢在库, 张成芳, 陈庆龄. 精细石油化工(Jiang R X, Xie Z K, Zhang Ch F, Chen Q L. *Chin Special Petrochem*), 2002, (6): 28
- 9 Figoli N S, Beltramini J N, Querini C A, Parera J M. *Appl Catal*, 1986, 26(1-2): 39
- 10 Li C L, Novaro O, Munoz E, Boldu J L, Bokhimi X, Wang J A, Lopez T, Gomez R. *Appl Catal A*, 2000, 199(2): 211
- 11 董庆年. 红外光谱法. 北京: 石油化学工业出版社(Dong Q N. Infrared Spectroscopy. Beijing: Petrochem Ind Press), 1977. 104
- 12 王宗明, 何欣翔, 孙殿卿. 实用红外光谱学. 北京: 石油化学工业出版社(Wang Z M, He X X, Sun D Q. Utility Infrared Spectroscopy. Beijing: Petrochem Ind Press), 1978. 158
- 13 Watanabe Y, Nojiri N. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1974, (3): 540
- 14 Katada N, Iijima S, Igi H, Niwa M. *Progr Zeolite Microporous Mater*, 1997, 105: 1227

(Ed LYX)