

新型脂肪醇胺化催化剂的开发

殷福珊 金秀蓉 刘学民 刘再超 束毅峰

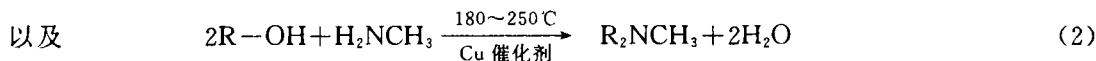
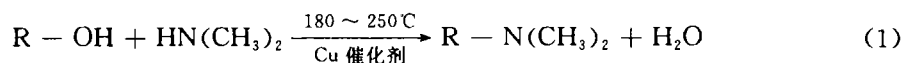
(化学工程系)

摘要 研究了脂肪醇胺化催化剂中各组分和载体间的相互作用。开发的新型多组分/复合载体胺化催化剂,在适当的反应条件下,达到醇转化率 $\geq 99\%$,二甲基叔胺选择性 $\geq 98\%$,收率 $\geq 97\%$ 的水平,其稳定性也优于目前工业用的催化剂。

主题词 脂肪胺;胺化反应;催化剂

中图分类号 TQ426.6

长链脂肪胺是制备阳离子和两性表面活性剂以及某些助剂的重要中间体,目前年产量 $5.0 \times 10^5 \text{ t}$ 左右。其中一半以上是脂肪叔胺,典型产品是十二烷基二甲基叔胺。有三种生产叔胺的工业方法。80年代开发成功的脂肪醇常压催化胺化制叔胺的技术,因其工艺简单,投资低,产品质量好,三废少的特点而得以发展,已在日本和西欧工业化,也是我国生产脂肪叔胺的主要方法^[1]。该方法的反应过程是:



这里 R 是 C_8 - C_{20} 直链烷基。依据胺化试剂是二甲胺或一甲胺,分别得到单或双烷基叔胺。胺化催化剂中活性组分以 Cu 为主,它在胺化反应条件下能防止碳-碳键断裂,从而有可能保证较高的选择性。但是,铜的活性不够高,往往需要加入促进剂,例如镍,铬等。研究得最多的是铜-镍/载体催化剂。我国研制开发并首先用于工业生产的胺化催化剂是无载体铜-镍催化剂。实践中发现这类催化剂不稳定,易发生析铜现象,即催化剂沉积在反应器内壁,搅拌器,内冷却管以及气体分布器上,乃至最后堵塞管道。另一不足是选择性约 95%,高沸物较多,经改进后的胺化催化剂是以铜为主组分的三(或四)元/载体催化剂,使用后析铜现象基本上解决,但催化剂易粘结失活,选择性也无明显改善。因此,研制活性,选择性和稳定性更好的胺化催化剂有重要的现实意义,也是本研究工作的主要内容。

收稿日期:1994-09-16

1 实验方法

各种催化剂用沉淀法制备。即在一定的温度, pH 条件下, 金属盐和碱液并流加入有载体的悬浮液中, 沉淀经老化, 洗涤, 干燥后, 于马弗炉中焙烧活化。

在一个装有温度计, 搅拌器, 冷凝器和进气管的四口瓶中, 加入所需量的月桂醇和催化剂, 经氮气吹扫后, 在氢气流下升温到反应温度, 然后通入二甲胺开始反应。记录各反应时间的出水量。反应结束后, 测定反应液中叔胺的含量。部分反应液经减压蒸馏得到精叔胺, 由此计算收率, 并测定它的纯度。叔胺测定方法按国标规定的电位滴定法, 或者美国油脂化学家协会推荐的胺值测定方法计算。

2 结果与讨论

在铜镍催化剂存在下脂肪醇的胺化反应, 前人已作了比较充分的研究。Baiker 等认为反应过程经由(1)脂肪醇加氢成醛, (2)醛和胺的加成以及(3)加成物氢解成脂肪胺等步骤^[2]。因此, 胺化催化剂必须具有加氢-脱氢性能, 而且氢的分压是影响反应过程的重要因素之一。

因此, 高沸物的百分含量在很大程度上可代表催化剂的选择性。另外, 不管生成单或双长链烷基叔胺, 水的生成量总和脂肪醇的摩尔消耗量相等(方程 1 和方程 2), 因此, 出水量可以粗略地代表醇的转化率。

2.1 铜镍原子比的影响

研究了某种载体上, 不同镍/铜比例催化剂的性能。图 1 表明当镍的含量增加时, 催化剂相对活性随之上升。因此, 镍作为促进剂的作用明显的。另一方面, 镍过量时, 使高沸物增加, 导致催化剂的选择性下降, 见表 1。因此, 有一个最佳的铜镍比例问题。

表 1 不同镍铜比例时催化剂的性能

试验号	Ni/Cu	粗叔胺(%)	蒸 馏	
			叔胺(%)	高沸物(%)
C-115	0.03	96.5	95.0	4.9
C-118	0.10	93.2	86.0	13.5

催化剂载量 0.7%, 190 °C, 2h; 210 °C, 4h

冈部等^[3]认为铜镍比为 4:1 时, 催化剂有最高活性, 我们研究的是载体催化剂, 发现合适的镍含量相对来说要少得多。

2.2 载体的选择

制备载体催化剂的出发点是防止出现析铜现象, 提高催化剂的稳定性, 这已为实验证实。另一方面, 加入载体可以降低成本, 有经济意义, 可以选作载体的化合物很多, 表 2 是一部分曾经选用的载体的性能比较。

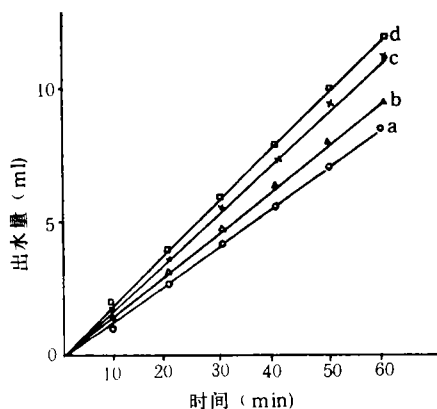


图 1 镍铜原子比对催化剂活性的影响

反应 210 °C, 1h

a 无 Ni b Ni=0.033
c Ni=0.06 d Ni=0.1

表2 各种载体制成的胺化催化剂性能比较

试验号	载体种类	粗叔胺(%)	叔胺收率(%)	蒸馏 高沸物(%)	叔胺纯度(%)
C-121	CaCO ₃	96.1	94.7	4.8	97.1
C-119	SrCO ₃	96.2	94.6	4.0	96.3
d-145	4A沸石	90.1			
d-144	硅藻土	97.2	96.9	2.4	98.2
d-146	r-Al ₂ O ₃	96.7			
d-152	ZnO	96.0	95.2	4.4	98.3

铜镍/载体催化剂,载量 0.7% 反应条件:190℃,2h,210℃,3h

比较粗叔胺的含量可见,除沸石稍低外,其余载体催化剂活性接近。载体具有一定的碱性是胺化催化剂基本要求之一,催化剂酸性质点将强烈吸附有机胺而失活。某些载体催化剂的蒸馏结果表明,尽管粗叔胺含量差不多,不同载体催化剂的选择性有所不同,它们的次序是:

硅藻土>氧化锌>碳酸锶=碳酸钙

2.3 稀土元素的作用

稀土元素用作多相催化剂的组分已有很长时间,但是用在脂肪醇胺化催化剂中,则尚未见报道。我们尝试将稀土元素引入该催化剂,是基于胺化催化剂的两个基本要求,即加氢-脱氢活性和适当的碱性,在一起程度上和稀土元素的性质相适应。考察了镧,铈,钕等稀土元素的作用,见表3,和不含稀土元素的催化剂比较(d-143),可以看出它们不同的效应。铈有弱的抑制作用,镧和钕则有弱的促进作用,后来的试验表明,某些稀土元素还能抑制高沸物,提高了催化剂的选择性(见表4)。

表3 稀土元素的调节作用

试验号	稀土元素	出水量(ml)		叔胺(%)
		前2h	5h	
d-143	/	7.6	15.2	92.4
d-138	Nd	5.2	14.7	91.4
d-140	Gd	9.2	15.4	95.2
d-137	La	8.0	16.0	93.9

铜/载体催化剂,载量 0.7%

反应条件:190℃,2h,210℃,3h

2.4 几种催化剂的性能比较

依据上述研究结果,筛选出几个性能优良的催化剂,见表4。表中同时列出目前国内工业用胺化催化剂的水平以及国外专利介绍的铜镍催化剂最佳结果。因为得不到国外工业催化剂样品,无法作对比试验,致使比较有一定的局限性。

表4 几种催化剂的性能比较

试验号	催化剂 主要特征	用量(%)	粗叔胺(%)	收率(%)	蒸馏 高沸物(%)	叔胺纯度(%)
d-154	多组分(含La)	0.7	97.4	98.9	0.5	98.3
d-163	复合载体	0.7	97.4	97.8	1.9	98.1
d-118	多组分(含Gd)	0.7	97.3	97.8	1.3	98.3
d-148	复合载体	0.7	97.6	97.0	2.6	98.3
国内工业用铜-镍/载体		0.7	约95	90~92	5~6	95~97

续表 4

试验号	催化剂 主要特征	用量(%)	粗叔胺(%)	收率(%)	蒸 馏	
					高沸物(%)	叔胺纯度(%)
Sherex Cu-Ni ^[4]		1.2	?	93.7	?	>99
花王 Cu-Ni ^[5]		1.0	97.0			

* 原料用牛油醇

反应条件:190℃,2h,210℃,3h

由表4可见,新研制成功的催化剂,使副产物(高沸物)的收率下降到3%以下,这意味着催化剂选择性得到很大改进,因而叔胺收率和纯度都有所提高,叔胺样品的GC分析结果表明,脂肪醇含量小于0.5%,单长链烷基叔胺含量大于98.5%,证实了新催化剂具有很高的活性和选择性。按照97%的收率计算,新型催化剂可使每吨脂肪醇转化成1.11t叔胺,而且纯度大于国标规定的优级品规格(纯度大于97%)。这比目前国内工业催化剂能够每吨醇生产1.03t叔胺的水平高出了7%左右。因而可以节省昂贵的脂肪醇原料,减少三废,有明显的经济意义。

3 结 论

1) 考察了脂肪醇常压一步法制叔胺用铜镍/载体催化剂的性能。试验表明,镍有促进作用,但过量的镍则使催化剂的选择性降低。载体有利于组分的分散,防止析铜现象,有些载体则有调节作用,能改进催化剂的选择性和稳定性。

2) 开发了一种多组分/复合载体的新型催化剂。在用工业十二醇作原料类似于工业生产条件下,这类催化剂的醇转化率大于99%,选择性大于98%,叔胺收率大于97%,稳定性也优于工业用催化剂,产品中叔胺含量大于98%。

3) 首次尝试将稀土元素引入胺化催化剂,证明有些稀土元素对催化剂有调节和促进活性的作用,可提高催化剂的选择性,降低高沸物的生成。

参 考 文 献

- 1 殷福珊,董荣. 94国际表面活性剂/洗涤剂研讨会文集. 西安:1994. 21
- 2 Baiker A, Caprez W Holstein W L. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1983,22:217
- 3 同部和彦,安倍裕. 油化学. 1988,37:485
- 4 U. S. P. 1987,4:683,336
- 5 ABE N etc. Chemistry Letters. Japan: 1990. 401

Investigation on New Catalysts for Amination of Fatty Alcohols

Yin Fushan Jin Xiurong Liu Xuemin LiuZaicao Su Yifeng

(Dept. of Chem. Eng.)

Abstract The interaction between component and support of amination catalysts has been investigated. A new amination catalyst with multi-component/combined supports has been discovered, in laboratory test, this catalyst exhibited excellent properties under proper reactive conditions and reached conversion $>99\%$ (based on assumption of fatty alcohol), selectivity $>98\%$ and yield of tertiary amine $>97\%$. The stability is also better than ordinary catalysts used in industry presently.

Subject-words Fatty amine; Amination; Catalyst