

硫酸铵改性 HZSM-5 分子筛对合成异丙醇胺的研究

曹振力 胡江瑜 郭文杰 陈国华 董新波

山东达民化工股份有限公司, 山东滨州 256800

摘要: 异丙醇胺可作为表面活性剂的原料, 及纤维工业精炼剂、抗静电剂、染色助剂和纤维润滑剂, 还可用于合成洗涤剂、化妆品、润滑油、切削油、增塑剂、乳化剂的合成; 二异丙醇胺用于天然气及炼厂气中脱除硫化氢和二氧化碳, 用于纤维助剂、鞣革剂、杀虫剂、切削油等, 也是较为广泛使用的乳化剂之一; 三异丙醇胺用作医药原料, 照相显影液溶剂。人造纤维工业中作石蜡油的溶剂。由于三异丙醇胺与长链脂肪酸生成的盐有良好的着色稳定性, 因此特别适用作化妆品的乳化剂。

目前, 异丙醇胺的制备方法中, 以环氧丙烷和液氨为原料, 以水为催化剂。由于采用高温、高压超临界的反应条件, 存在非常高的危险性, 同时因水的存在加剧设备腐蚀, 并且水也催化了环氧丙烷醚化聚合成高沸物, 产生固废污染环境, 原料转化率和一异丙醇胺收率比较低, 另外, 分离提纯过程需重新脱水而导致高能耗等缺陷。

本文研究的目的是通过以环氧丙烷和气氨为原料, 以硫酸铵改性 HZSM-5 为催化剂, 采用气固相制备工艺制备异丙醇胺。

关键词: 异丙醇胺, 环氧丙烷, HZSM-5 分子筛。

1 实验部分

1.1 原料、分析仪器与实验设备

原料: 硫酸铵(西陇科学股份有限公司, 含量) 99.0%); HZSM-5 分子筛(山东理工大学实验室提供); 环氧丙烷(用本公司的实验分析仪器分析含量) 99.5%)。

分析仪器: Agilent Technologies7820 气象色谱

实验设备: 主要设备为自制的一套高压气固相连续合成系统; 马弗炉(绍兴市上虞道墟燕光仪器制备厂, K 系列温度控制器); 烘箱(余姚市星辰仪表厂, DHG 系列)。

1.2 实验步骤

实施例 1:

1) 将 91g 硫酸铵溶解在 700ml 去离子水中, 制成 11.5% 的硫酸铵溶液, 将 1800g 直径 2mm 的条状 HZSM-5 催化剂浸泡一小时后取出, 经 120℃ 烘干 4 小时, 马福炉 500℃ 焙烧 6 小时, 制成改性催化剂, H₂SO₄ 含量 3.0%, 堆密度为 0.67g/ml。催化剂编号为 A-1。

2) 将制成的 1854g 改性催化剂装入内径 50mm, 长 1700mm 的反应器内, 经氮气置换至氧含量低于 0.1%, 再通氨气升压升温至反应所需条件。该反应在气相进行, 采用连续式过程, 其具体操作条件为压力: 0.15Mpa, 温度: 130℃, 环氧丙烷液态空速: 0.3h⁻¹, 氨与环氧丙烷摩尔比: 25。

3) 环氧丙烷由计量泵定量打入预热汽化器并与氨气混合气预热汽化后进入固定床反应器反应, 反应后物料经冷凝器冷却至 15℃ 进行气液分离; 气相氨经循环压缩机加压返回预热汽化器循环利用, 液相取样经加压精馏脱氨后进行气相色谱分析。

实施例 2: 按照实施例 1 所述的方法, 取硫酸铵 152g、水 700ml、HZSM-5 催化剂 1800g, 制得改性催化剂。

催化剂编号为 A-2。

实施例 3: 按照实施例 1 所述的方法取硫酸铵 30g、水 700ml、HZSM-5 催化剂 1800g, 制得改性催化剂。催化剂编号为 A-3。

实施例 1- 实施例 3: 将不同编号的催化剂逐次装入反应器, 通物料反应, 并用气相色谱分析组成, 具体反应条件及结果列于表 1。

实施例 4: 按照实施实例 1 所述装置、流程, 制成和编号为 A-1 催化剂相同的催化剂, 装填 2732ml 催化剂, 进行 240 小时稳定性运转试验。反应压力: 0.15MPa, 温度: 130℃, 环氧丙烷液态空速: 0.3h⁻¹, 氨与环氧丙烷摩尔比: 25。具体反应条件及结果列于表 2。

2 结果与讨论

通过实施实例 1 ~ 3 数据进行分析可以得出以硫酸铵改性 HZSM-5 为催化剂有助于异丙醇胺的合成均有较高的转化率和较好的选择性。

其中, 91g 硫酸铵溶解在 700ml 去离子水中制成的硫酸铵溶液对 HZSM-5 分子筛进行改良的效果最好。

通过实施实例 4 进行数据分析 91g 硫酸铵溶解在 700ml 去离子水中制成的硫酸铵溶液对 HZSM-5 分子筛进行改良制得的催化剂使用寿命较高。

3 结论

通过本次对气固相异丙醇胺合成的研究, 验证了以环氧丙烷和气氨为原料, 以硫酸铵改性 HZSM-5 为催化剂。有助于异丙醇胺的合成, 特别是用于合成一异丙醇胺, 其中, 91g 硫酸铵溶解在 700ml 去离子水中制成的硫酸铵溶液对 HZSM-5 分子筛进行改良所制得的催化剂环氧丙烷的转化率为 99%, 一异丙醇胺的选择性高于 90%。

表 1. 反应条件及结果

实施 例序 号	催 化 剂 编 号	催 化 剂 装 入 量 ml	反应条件				液相产物质量 % (脱氨后)				环 氧 丙 烷 总 转 化 率 m/m(%)	一 异 丙 醇 胺 选 择 性 m/m(%)
			温度	压力 MPa	空速 h ⁻¹	氨与环 氧丙烷 比	环氧丙烷	一异丙 醇胺	二异 丙醇 胺	三异 丙醇 胺		
1	A-1	2732	80	0.15	0.3	25	0.23	68.07	16.77	14.90	99.77	68.23
2	A-1	2732	90	0.15	0.3	25	0.22	75.50	12.47	11.76	99.78	75.67
3	A-1	2732	100	0.15	0.3	25	0.22	81.26	10.69	7.77	99.78	81.44
4	A-1	2732	110	0.15	0.3	25	0.22	88.29	7.88	3.59	99.78	88.48
5	A-1	2732	120	0.15	0.3	25	0.21	92.26	4.65	2.84	99.79	92.45
6	A-1	2732	130	0.15	0.3	25	0.20	94.32	3.33	1.98	99.80	94.51
7	A-1	2732	130	0.05	0.3	25	0.21	91.21	3.76	4.50	99.79	91.40
8	A-1	2732	130	0.30	0.3	25	0.22	93.12	4.56	1.90	99.78	93.33
9	A-1	2732	130	0.15	0.3	5	0.35	80.55	12.22	6.78	99.65	80.83
10	A-1	2732	130	0.15	0.3	50	0.20	94.43	3.32	1.95	99.80	94.62
11	A-2	2732	130	0.15	0.3	25	0.20	93.12	4.24	2.55	99.80	93.31
12	A-3	2732	130	0.15	0.3	25	0.37	88.11	6.77	4.59	99.63	88.44
13	A-1	2732	140	0.15	0.3	25	0.20	92.22	3.01	1.89	99.80	92.40
14	A-1	2732	150	0.15	0.3	25	0.19	91.76	2.59	1.85	99.81	91.93
15	A-1	2732	160	0.15	0.3	25	0.18	90.11	2.17	1.37	99.82	90.27

表 2. 240 小时稳定性运转试验

累积运转 时间 h	液相产物质量 % (脱氨后)				环 氧 丙 烷 总 转 化 率 m/m(%)	一 异 丙 醇 胺 选 择 性 m/m(%)
	环氧丙烷	一异丙醇胺	二异丙醇胺	三异丙醇胺		
8	0.21	94.30	3.30	2.01	99.79	94.50
24	0.21	94.11	3.28	2.15	99.79	94.31
48	0.22	94.09	3.31	2.19	99.78	94.30
96	0.22	93.78	3.44	2.22	99.78	93.99
144	0.22	93.79	3.42	2.21	99.78	94.00
192	0.21	93.80	3.40	2.19	99.79	93.89
240	0.23	93.77	3.44	2.20	99.77	93.99

注：以上的实验数据为合成后的物料在分离器放出后进行打样分析，如果物料存放时间过长环氧丙烷将进一步与一异丙醇胺和二异丙醇胺进行反应生成三异丙醇胺。

参考文献

[1] 陈吉祥, 唐祥海. 不同方法合成的 HZSM-5 分子筛上苯胺与异丙醇烷基化反应规律的研究 [J]. 石油学报 (石油加工)

[2] 余秦伟, 李亚妮, 梅苏宁, 张前, 杨建明, 吕剑

. 改性 HZSM-5 催化胺化异丙醇胺合成 1,2- 丙二胺 [J]. 化工进度

[3] 肖瑞杰, 赵学艳, 曹桂荣, 张瑞蕾; HZSM-5 分子筛负载磷钼酸在苯酚 - 异丙醇烷基化中的应用 [J]; 现代化工. 2020 年 1 期