

多金属 ZSM-5 催化剂的制备及其催化氨化合成 2,6-二甲基吡啶

文彦琰, 张月成, 冯 成, 张 颀, 徐卫华, 赵继全

河北工业大学化工学院, 天津 300130

摘要: 通过掺杂制备了一系列多金属改性的 ZSM-5 催化剂, 并用于丙酮和甲醇氨化合成 2,6-二甲基吡啶的反应中. 在固定床反应器上筛选出催化性能良好的催化剂 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200), 探讨了过渡金属掺杂的促进作用, 并考察了反应温度、氨醇比、酮醇比、水含量和停留时间对反应性能的影响. 结果表明, 该催化剂在常压、450 °C、氨醇摩尔比 2:1、丙酮与甲醇摩尔比 2:1、水含量 40% 和停留时间 5.5 s 的条件下, 反应 20 h 时, 丙酮转化率为 67.6%, 2,6-二甲基吡啶收率可达 40.3%. 在上述条件下连续反应 42 h 后, 催化剂性能有所下降, 此时 2,6-二甲基吡啶收率降至 23%. 利用空气氧化法对催化剂进行在线再生, 可使催化剂性能基本得到恢复. 同时采用 X 射线衍射、N₂ 吸附和吡啶吸附红外光谱等方法对催化剂失活原因进行了分析.

关键词: 2,6-二甲基吡啶; 甲醇; 丙酮; 氨化; 铅; 铁; 钴; ZSM-5 分子筛

中图分类号: O643

文献标识码: A

Preparation of Polymetallic ZSM-5 Catalysts and Their Catalytic Performance for 2,6-Lutidine Synthesis

WEN Yanlong, ZHANG Yuecheng*, FENG Cheng, ZHANG Di, XU Weihua, ZHAO Jiquan

School of Chemical Engineering and Technology, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China

Abstract: A series of modified ZSM-5 catalysts for 2,6-lutidine synthesis through catalytic amination of acetone and methanol were prepared by a transition metal doping method. The catalyst 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200) with good performance in the reaction was selected on a fixed-bed reactor. The reasons for the improvement of the catalyst performance by doping transition metals into ZSM-5 were discussed. The effects of reaction temperature, molar ratio of ammonia to methanol, composition of raw materials, and residence time on the catalytic performance of the catalyst were studied. Acetone conversion and 2,6-lutidine yield reached 67.6% and 40.3%, respectively, when the reaction was run at 450 °C for 20 h under the conditions of atmospheric pressure, the molar ratio of ammonia to acetone to methanol of 2:2:1, the volume content of water of 40%, and the residence time of 5.5 s. With the time extension, the performance of the catalyst got deterioration gradually and the yield of 2,6-lutidine dropped to 23% after a time on stream of 42 h. The catalyst activity could be recovered largely by air oxidation on line. The possible reasons for the deterioration of the catalyst performance were discussed.

Key words: 2,6-lutidine; methanol; acetone; ammoniation; lead; iron; cobalt; ZSM-5 zeolite

吡啶碱类化合物是一类非常重要的含氮杂环化合物, 广泛应用于医药、农药、化工、合成橡胶和染料等领域^[1~6]. 2,6-二甲基吡啶是常见的吡啶碱之一, 在药物合成上用作缚酸剂, 在许多反应中比其它叔胺缚酸剂表现出更优异的性能^[7~9].

2,6-二甲基吡啶早期是从煤焦油中提取出来的. 但是, 由于煤焦油的组成复杂, 吡啶碱的含量低, 且

存在沸点相近的物质, 使其分离提纯的难度很大, 产品成本较高^[10]. 随着吡啶碱类化合物需求量的提高, 工业法合成吡啶备受关注^[11~13]. 初期, 2,6-二甲基吡啶是由吡啶或 2-甲基吡啶与甲醇直接甲基化合成的^[14,15], 但昂贵的催化剂使其工业化受到限制. 随着醛氨法合成吡啶碱的发展^[11,16], 人们以甲醛与丙酮催化氨化合成 2,6-二甲基吡啶^[17~23], 其中, 具有择形

收稿日期: 2010-07-24. 接收日期: 2010-10-22.

联系人: 张月成. Tel: (022)60204726; Fax: (022)60202926; E-mail: zyctju@yahoo.com.cn

基金来源: 国家自然科学基金(20976034); 河北省教育厅百名优秀创新人才支持计划(CPRC012); 河北省青年科学基金(B2009000009); 河北省科学技术研究与发展指导计划(072156136).

性能的 ZSM-5 分子筛掺杂过渡金属后具有良好的催化性能和较长的寿命^[23]。但是在反应条件下原料甲醛本身容易聚合,经常堵塞反应装置^[24],同时还缩短催化剂寿命^[25]。van der Gaag 等^[6]以高硅铝比的 ZSM-5 分子筛为催化剂,用甲醇替代甲醛与丙酮氨化合成出 2,6-二甲基吡啶,但选择性较低。若通过改进催化剂性能可提高甲醇法合成 2,6-二甲基吡啶的收率,其优势是显而易见的。鉴于此^[6,23],本文向 HZSM-5 中掺杂多种过渡金属,以提高催化剂的脱氢能力,进而提高 2,6-二甲基吡啶选择性。同时对催化剂结构进行了表征,考察了反应温度、氨醇比、反应液组成和停留时间对催化剂性能的影响,并对催化剂的寿命、失活原因和再生方法进行了研究。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备多金属 ZSM-5 催化剂。将硝酸铅,硝酸铁,硝酸钴 (AR, 天津市化学试剂三厂) 按一定的质量比溶于去离子水中配成一定浓度的溶液。将载体 HZSM-5(200) (AR, 南开大学催化剂厂) 放入到上述溶液中充分浸渍 24 h, 再于 120 °C 干燥 12 h, 550 °C 煅烧 4~6 h, 即得所需催化剂 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200)。其中, 载体 ZSM-5 的硅铝比为 200。下文中其他催化剂皆按此法制备。

1.2 催化剂的表征

样品 X 射线衍射分析 (XRD) 采用日本理学 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪, Cu K α 射线, 管压 40 kV, 管流 150 mA。N₂ 吸附测试在美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 型孔隙度和比表面分析仪上完成, 样品在 250 °C 下抽真空活化, N₂ 为吸附质, 于液氮温度下测得。吡啶吸附红外光谱 (Py-IR) 用美国 Thermo Nicolet 公司的 Nicolet Nexus 470 型红外光谱仪测定, 样品处理后于吡啶饱和蒸气中 200 °C 采集样品的红外谱图。

1.3 催化剂的评价和再生

甲醇与丙酮催化合成 2,6-二甲基吡啶反应在 $\Phi 20\text{ mm} \times 1100\text{ mm}$ 不锈钢管固定床积分反应器中进行, 管式电阻炉加热。催化剂床层温度用热电偶测量, 误差 $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。氨气 (天津伯克气体有限公司) 的进料量采用质量流量控制器调节。甲醇 (AR, 天津大学

科威公司) 与丙酮 (AR, 天津市科密欧化学试剂公司) 混合水溶液由双柱塞微量泵进入预热器, 经加热汽化后进入反应器。产物中可凝性组分经冷凝器冷凝后收集于收集器内, 采用 Agilent 公司的 GC6890-MS5973 型气相色谱-质谱联用仪对其组成进行定性分析, 然后再与标准样对比确定产品组分; 同时利用山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司 SP-6890 型气相色谱仪进行定量分析, PEG-20M 毛细管柱, FID 或 TCD 检测器。

失活催化剂采用空气氧化法在线再生, 即将反应器温度升到 300 °C, 再用空气泵通入一定流量的空气, 然后逐渐升至 450 °C 保持 3 h。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的筛选

本文首先选择高硅铝比的 ZSM-5 分子筛经不同金属改性后, 用于甲醇与丙酮氨化合成 2,6-二甲基吡啶反应中, 结果见表 1。可以看出, 经单一金属改性后, HZSM-5(200) 分子筛上丙酮转化率变化不大, 而 2,6-二甲基吡啶选择性则因掺杂金属的种类不同而有所不同。当掺杂 Pb 后, 相应催化剂上 2,6-二甲基吡啶收率由未掺杂时的 15.6% 提高到 26.5%。值得注意的是, 尽管掺杂不同金属都使 2,6-二甲基吡啶选择性增加, 但对三甲基吡啶选择性的影响却明显不同, 其中掺杂 Pb 时三甲基吡啶选择性也明显提高, 而掺杂 Fe, Co 或 Ni 时反而有所下降。表 2 给出了部分催化剂的结构性质。可以发现, 随着金属 Pb 以及多金属的掺杂, 催化剂平均孔径变大, 大孔径的比例增加 (见图 1), 由于 2,6-二甲基吡啶和三甲基吡啶分子具有较大体积, 因而有利于物料的扩散, 从而促进了目的产物的生成^[1,26]。同时由图 1 的各催化剂 N₂ 吸附-脱附等温线可知, 掺杂各种金属后没有破坏 ZSM-5 的骨架结构。

掺杂金属还可能改变催化剂酸性。图 2 是部分金属掺杂 HZSM-5 催化剂的 Py-IR 谱。图中位于 1 545 cm⁻¹ 和 1 450 cm⁻¹ 处吸收峰分别对应于吸附于催化剂 Brönsted (B) 酸位和 Lewis (L) 酸位的吡啶特征吸收峰。图中各催化剂的 B/L 比分别为 0.33, 0.29 和 0.80。由此可知, HZSM-5(200), 6%Pb/ZSM-5(200) 和 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200) 掺杂 Pb 前后表面酸性分布和 B/L 值变化不大, 但在负载 Fe 和 Co

表 1 不同催化剂的催化性能
Table 1 Catalytic performance of the catalysts

Catalyst ^a	Conversion of acetone (%)	Selectivity (%)				Yield of 2,6-lutidine (%)	Yield of pyridine bases (%)
		2,6-Lutidin	Pyridine	2-Picoline	Collidines		
HZSM-5(200)	67.8	23.0	1.0	0.3	5.8	15.6	20.4
6%Cu/ZSM-5(200)	69.3	30.7	1.4	1.8	7.7	21.3	28.3
6%Fe/ZSM-5(200)	69.4	34.6	1.4	2.1	5.5	24.0	30.2
6%Pb/ZSM-5(200)	66.7	39.8	1.7	0.2	9.7	26.5	34.2
6%Co/ZSM-5(200)	69.8	35.9	1.6	2.5	3.6	25.0	30.4
6%Ni/ZSM-5(200)	66.7	34.3	1.0	2.5	4.0	23.1	28.2
6%Pb-0.5%Cu/ZSM-5(200)	68.5	40.5	1.8	3.2	4.1	27.7	33.9
6%Pb-0.5%Fe/ZSM-5(200)	69.0	43.8	1.7	0.6	5.9	30.2	35.9
6%Pb-0.5%Co/ZSM-5(200)	68.4	42.0	1.5	2.3	4.9	28.7	34.7
6%Pb-0.5%Ni/ZSM-5(200)	68.6	40.7	1.7	1.9	3.5	27.9	32.8
6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(25)	48.9	48.7	5.3	3.2	10.9	23.8	33.3
6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(80)	64.6	50.7	1.4	3.4	7.5	32.7	40.6
6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200)	67.6	59.6	2.5	4.0	7.3	40.3	49.6
6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(300)	70.0	51.4	5.1	2.1	9.8	36.0	47.9

Reaction conditions: 0.1 MPa, 450 °C, ammonia:methanol molar ratio = 2, residence time 5.5 s, water content 40%, acetone:methanol molar ratio = 2.

^aThe data in parentheses are the molar ratio of Si to Al.

表 2 各金属掺杂 ZSM-5 催化剂的结构性质

Table 2 Structural properties of the catalysts determined by N₂ adsorption-desorption analysis

Catalyst	A_{BET} (m ² /g)	V (cm ³ /g)	d_p (nm)
HZSM-5	279	0.20	4.0
6%Pb/ZSM-5(200)	253	0.18	4.3
6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200)	256	0.20	5.1
6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200) (used)	141	0.17	6.1

后催化剂表面的 B/L 比明显升高。

以 6%Pb/ZSM-5(200) 催化剂为基础, 进一步掺杂少许的 Cu, Fe, Co 或 Ni, 制得 4 个双过渡金属掺杂的催化剂, 由表 1 可见, 它们的催化性能较单金属掺

杂的均有所提高, 其中以掺 Fe 和 Co 的催化性能更好。因此又制得 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200) 催化剂, 用于反应时丙酮转化率为 67.6%, 2,6-二甲基吡啶收率达 40.3%。多金属掺杂更好地协同了催化剂酸性、孔结构以及脱氢性能, 这可能是其性能大大改进的原因。

此外, 还考察了 ZSM-5 分子筛的硅铝比对 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5 催化剂性能的影响, 由表 1 可见, 随着硅铝比的增加, 丙酮转化率逐渐增加, 但 2,6-二甲基吡啶收率在硅铝比达 200 时最高, 随后下降。这是由于硅铝比影响了分子筛的酸性, 从而表现出不同的催化性能。

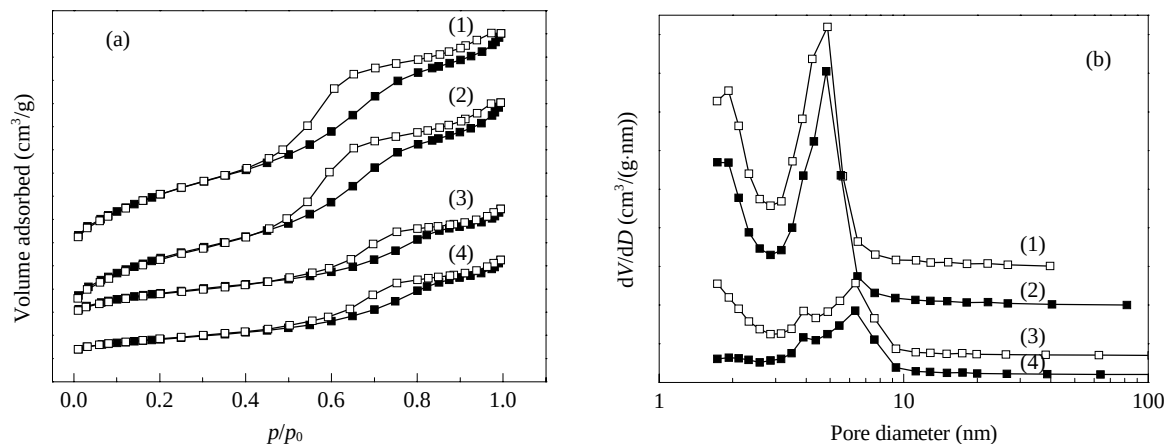


图 1 各催化剂的吸附脱附等温线和孔分布曲线

Fig. 1. N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and distribution of pore size (b) of the catalyst samples. (1) HZSM-5(200); (2) 6%Pb/ZSM-5(200); (3) Fresh 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200); (4) Used 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200).

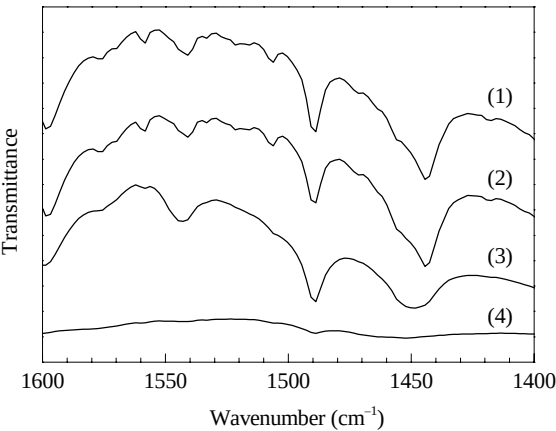


图2 催化剂的吸附吡啶 IR 谱

Fig. 2. IR spectra of pyridine adsorbed on the catalysts. (1) HZSM-5(200); (2) 6%Pb/ZSM-5(200); (3) Fresh 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200); (4) Used 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200).

2.2 反应条件的优化

鉴于 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200) 催化剂具有良好的催化性能,因此考察了反应条件对其催化甲醇与丙酮氨化合成 2,6-二甲基吡啶反应性能的影响。

2.2.1 反应温度的影响

表 3 为温度对催化剂性能的影响. 可以看出,随着温度由 430 升到 450 °C, 丙酮转化率和 2,6-二甲基吡啶选择性都逐渐增加, 至 450 °C 时, 2,6-二甲基吡啶收率达到最大, 为 40.3%. 这是由于丙酮与甲醇催化氨化合成 2,6-二甲基吡啶是吸热反应, 所以高温有利于反应正向进行, 使得 2,6-二甲基吡啶收率有所升

高; 继续升高温度, 尽管丙酮转化率继续增加, 但 2,6-二甲基吡啶收率反而下降, 这是因为温度过高导致高沸点物质的生成以及催化剂上积炭的增加, 因而催化剂性能下降^[27]. 可见, 在 450 °C 反应较适合 2,6-二甲基吡啶的生成, 以下实验均在此温度下进行.

2.2.2 氨醇摩尔比 ($n(\text{NH}_3)/n(\text{MeOH})$) 的影响

表 4 为 $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{MeOH}}$ 比对催化剂性能的影响. 可以看出, 随着 $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{MeOH}}$ 比的增加, 丙酮转化率逐渐降低, 2,6-二甲基吡啶选择性先升高, 至 $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{MeOH}}$ 比达 3 以后基本保持不变. 而 2,6-二甲基吡啶收率在 $n_{\text{NH}_3}/n_{\text{MeOH}}$ 比为 2 时达到最大值 40.3%. 这是因为以丙酮、甲醇和氨为原料催化合成吡啶碱的过程中 (见图 3), 首先是一分子丙酮和氨气脱水生成中间体丙亚胺 A, A 再与另一分子丙酮脱水生成叔胺中间体 B, B 与甲醇脱氢产物甲醛反应生成中间体 C, C 脱氢环合生成 2,6-二甲基吡啶^[6], 这些基元反应大多在催化剂的酸性位点上进行^[28]. 由此看出, NH_3 量较小时, 它与丙酮缩合成亚胺这一可逆过程不易进行到底; 而当 NH_3 量较大时, 它与催化剂相互作用, 吸附于催化剂酸性位点, 使催化活性中心数目减少, 因而丙酮转化率下降. 可见, 当 $n(\text{NH}_3)/n(\text{MeOH})$ 比为 2:1 时 2,6-二甲基吡啶收率较高, 以下实验均选择此值.

2.2.3 酮醇摩尔比 ($n_{\text{A}}/n_{\text{M}}$) 的影响

表 5 为 $n_{\text{A}}/n_{\text{M}}$ 比对催化剂性能的影响. 可以看出, 随着丙酮量的增加, 2,6-二甲基吡啶选择性逐渐升高, 至化学计量比 2:1 时达到最大, 为 59.6%; 继续

表 3 温度对 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200) 催化剂性能的影响

Table 3 Effect of temperature on the performance of 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200) catalyst

Reaction temperature (°C)	Conversion of acetone (%)	Selectivity (%)				Yield of 2,6-lutidine (%)	Yield of pyridine bases (%)
		2,6-Lutidine	Pyridine	2-Picoline	Collidines		
430	61.4	42.0	1.3	2.8	6.8	25.8	32.5
440	65.2	50.3	1.9	2.7	7.1	32.8	40.4
450	67.6	59.6	2.5	4.0	7.3	40.3	49.6
460	83.9	39.7	1.1	2.1	6.5	33.3	41.4

Reaction conditions: 0.1 MPa, ammonia:methanol molar ratio = 2, residence time 5.5 s, water content 40%, acetone:methanol molar ratio = 2.

表 4 氨醇摩尔比对反应的影响

Table 4 Effect of molar ratio of ammonia to methanol on the reaction

$n_{\text{NH}_3}/n_{\text{MeOH}}$	Conversion of acetone (%)	Selectivity (%)				Yield of 2,6-lutidine (%)	Yield of pyridine bases (%)
		2,6-Lutidine	Pyridine	2-Picoline	Collidines		
1/1	73.6	42.0	2.7	3.4	6.9	30.3	39.7
2/1	67.6	59.6	2.5	4.0	7.3	40.3	49.6
3/1	60.0	65.2	3.5	2.9	11.8	38.5	49.2
4/1	56.0	65.0	3.5	3.0	10.7	36.4	46.0

Reaction conditions: 0.1 MPa, 450 °C, residence time 5.5 s, water content 40%, acetone:methanol molar ratio = 2.

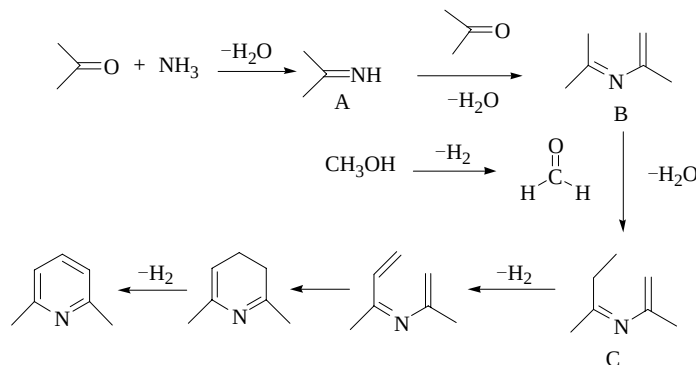


图3 甲醇与丙酮催化合成 2,6-二甲基吡啶的可能机理

Fig. 3. The possible mechanism for the synthesis of 2,6-lutidine by methanol and acetone.

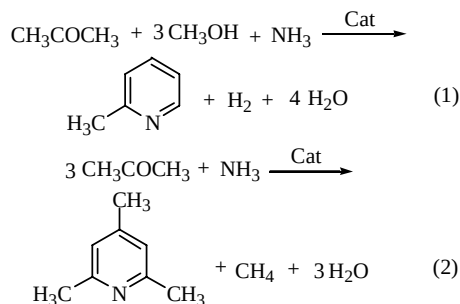
表5 酮醇摩尔比对反应的影响

Table 5 Effect of molar ratio of acetone to methanol on the reaction

n_A/n_M	Conversion of acetone (%)	Selectivity (%)				Yield of 2,6-lutidine (%)	Yield of pyridine bases (%)
		2,6-Lutidine	Pyridine	2-Picoline	Collidines		
1/1	47.4	45.5	3.7	5.5	5.7	21.6	28.7
1.75/1	77.7	43.1	1.8	1.8	6.8	33.5	41.6
2/1	67.6	59.6	2.5	4.0	7.3	40.3	49.6
3/1	63.7	53.5	2.2	2.0	9.7	34.1	43.0

Reaction conditions: 0.1 MPa, 450 °C, ammonia:methanol molar ratio = 2, residence time 5.5 s, water content 40%.

增加丙酮用量, 2,6-二甲基吡啶选择性反而下降. 这是由反应本身的特点决定的, 图3所示, 2分子丙酮与1分子甲醇经脱水、脱氢、氨化、缩合、环化得到2,6-二甲基吡啶. 当甲醇过量时, 发生如式(1)所示副反应^[29], 2-甲基吡啶选择性增加; 而丙酮过量时, 则发生如式(2)所示副反应^[25], 三甲基吡啶选择性略有增加. 因此, 较合适的酮醇摩尔比为2:1, 以下实验均选择此值.



2.2.4 含水量的影响

表6为水的加入量对催化剂性能的影响. 可以看出, 随着水量的增加, 丙酮转化率逐渐降低, 2,6-二甲基吡啶选择性逐渐升高, 至水含量为40%时, 达最大, 为59.6%; 继续增加水量, 又开始下降. 研究表明^[30], 加入水产生的水蒸气能防止反应过程中催化剂表面积炭的产生, 有利于维持催化剂活性以及孔径择形性能的稳定. 水加入太少, 反应生成的积炭附着于催化剂表面, 降低了催化剂活性^[27]和择形性, 使反应在催化剂外表面进行, 体积较大的三甲基吡啶选择性增加^[23]; 水加入太多, 反应物浓度被稀释, 反应速率降低. 因此, 当水体积分数为40%时较为适宜, 以下实验均选择此加水量.

2.2.5 停留时间的影响

表7为停留时间对6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/

表6 水加入量对反应的影响

Table 6 Effect of loading amount of water on the reaction

Volume of water (%)	Conversion of acetone (%)	Selectivity (%)				Yield of 2,6-lutidine (%)	Yield of pyridine bases (%)
		2,6-Lutidine	Pyridine	2-Picoline	Collidines		
0	98.8	31.0	1.6	3.6	18.3	30.4	53.4
15	96.5	36.6	1.9	5.8	14.8	35.4	57.2
30	75.1	45.9	2.0	9.0	9.9	34.5	50.2
40	67.6	59.6	2.5	4.0	7.3	40.3	49.6
50	66.5	57.9	7.0	4.3	9.7	38.5	52.5

Reaction conditions: 0.1 MPa, 450 °C, ammonia:methanol molar ratio = 2, residence time 5.5 s, acetone:methanol molar ratio = 2.

表 7 停留时间对反应的影响
Table 7 Effects of residence time on the reaction

Residence time (s)	Conversion of acetone (%)	Selectivity (%)				Yield of 2,6-lutidine (%)	Yield of pyridine bases (%)
		2,6-Lutidine	Pyridine	2-Picoline	Collidines		
2.8	52.6	57.4	5.6	3.5	10.9	30.2	40.7
4.6	59.1	55.7	3.7	3.3	9.5	32.9	42.6
5.5	67.6	59.6	2.5	4.0	7.2	40.3	49.6
8.0	75.9	48.9	4.1	8.3	9.2	37.1	53.5

Reaction conditions: 0.1 MPa, 450 °C, ammonia:methanol molar ratio = 2, water content 40%, acetone:methanol molar ratio = 2.

ZSM-5(200) 催化剂性能的影响. 可以看出, 随着停留时间的延长, 丙酮转化率和 2,6-二甲基吡啶收率增加, 至 5.5 s 时, 催化剂性能最佳, 丙酮转化率为 67.6%, 2,6-二甲基吡啶收率为 40.3%. 但当继续延长停留时间时, 尽管丙酮转化率继续升高, 但目标产物收率反而下降. 停留时间太短, 催化剂与原料接触不充分, 催化效果不佳; 停留时间过长, 则造成高沸点未知物和积炭的生成, 2,6-二甲基吡啶选择性下降. 因此, 停留时间为 5.5 s 时较为适合.

综上所述, 丙酮与甲醇催化氨化合成 2,6-二甲基吡啶的适宜反应条件为: 常压, 450 °C, 氨醇摩尔比 2:1, 酮醇摩尔比 2:1, 水体积分数 40%, 停留时间 5.5 s. 在此条件下反应, 丙酮转化率为 67.6%, 2,6-二甲基吡啶收率为 40.3%.

2.3 催化剂的稳定性和再生

在上述优化的反应条件下, 考察了催化剂稳定性, 结果见图 4. 由图可见, 随着反应时间的延长, 丙酮转化率和 2,6-二甲基吡啶收率逐渐增加, 至 20 h 时分别达到 67.6% 和 40.3%, 之后的 10 h 催化剂性能基本保持稳定, 达最佳. 随着反应的继续进行, 催化剂

活性开始下降, 至 42 h 时丙酮转化率降至 61.5%, 2,6-二甲基吡啶收率降至仅 23%. 为了研究催化剂失活的原因, 分别对新鲜和用过催化剂的物相组成、孔道结构以及表面酸种类和酸量进行了分析.

图 5 是 HZSM-5(200)、新鲜及用过的 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200) 催化剂的 XRD 谱图. 由图可见, 掺杂多金属后, 样品特征衍射峰的位置和强度都没有明显不同, 这表明金属改性对 ZSM-5 分子筛结构没有影响, 同时金属组分高度分散于催化剂表面上. 然而在用过的催化剂上出现 Pb⁰ 特征衍射峰^[31], 说明在反应过程中, 作为主活性组分的氧化态 Pb 一部分被还原成了单质态 Pb, 这可能是催化剂失活的原因之一.

图 1 是 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200) 催化剂反应前后的 N₂ 吸附-脱附等温线, 使用前后催化剂的吸附脱附等温线变化不大, 都为典型的 IV 型等温线, 可见使用后的催化剂依旧是典型的介孔材料^[32]. 但是, 催化剂比表面积和孔体积则分别由使用前的 256 m²/g 和 0.20 cm³/g 降至 141 m²/g 和 0.17 cm³/g (见表 2). 这表明反应过程中催化剂可能产生

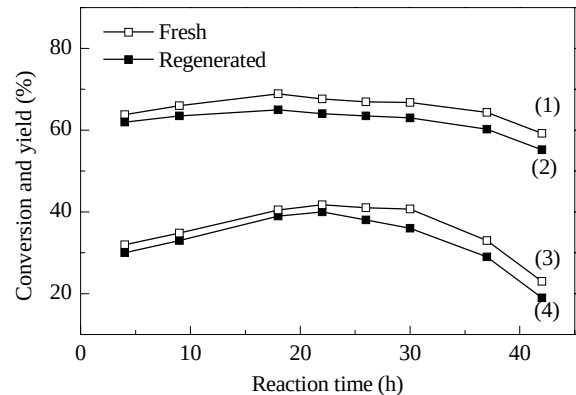


图 4 新鲜和再生催化剂的稳定性

Fig. 4. Stability of the fresh and regenerated catalysts. (1), (2) Conversion of acetone; (3), (4) Yield of 2,6-lutidine. Reaction conditions: 0.1 MPa, 450 °C, ammonia:methanol molar ratio = 2, residence time 5.5 s, water content 40%, acetone:methanol molar ratio = 2.

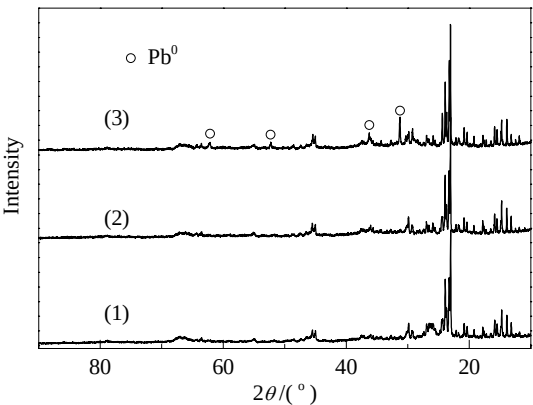


图 5 各催化剂的 XRD 谱

Fig. 5. XRD patterns of the samples. (1) HZSM-5(200); (2) Fresh 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200); (3) Used 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200).

了积炭. 由图 1 可见, 用过催化剂的孔分布发生了较大的变化, 3 nm 以下的孔几乎消失. 由此可见, 使用过的催化剂上产生积炭或其它杂质的沉积, 使得孔结构发生变化, 比表面积降低是催化剂性能下降的另一可能原因.

利用 Py-IR 对使用前后催化剂表面酸性进行了分析, 结果见图 2. 可以看出, 使用后, 催化剂上 B 酸和 L 酸数量明显下降. 因此, 催化剂酸量的降低也可能是催化剂失活的一个重要原因.

采用空气氧化法对催化剂进行再生^[2,33], 并考察了再生后催化剂性能稳定性, 结果见图 4. 由图 4 可见, 与新鲜催化剂相比, 再生催化剂上 2,6-二甲基吡啶选择性和丙酮转化率都略有降低, 稳定性很接近.

3 结论

制备了多金属掺杂的 6%Pb-0.5%Fe-0.5%Co/ZSM-5(200) 催化剂, 并用于催化氨化合成 2,6-二甲基吡啶反应. 掺杂多金属的协同作用明显改善了 ZSM-5 分子筛的孔道结构, 增加了催化剂表面的 B/L 酸比值和脱氢性能, 从而显著提高了催化剂性能, 在优化的反应条件下, 2,6-二甲基吡啶收率最高达 40.3%. 但反应 42 h 后, 催化剂性能下降. 其可能原因是: 部分氧化态的 Pb 被还原为单质态; 反应中生成的积炭或其它杂质的沉积导致催化剂孔结构发生变化, 比表面积降低; 催化剂酸量降低. 研究催化剂失活的机理, 延长催化剂寿命仍然是下一步研究重点.

参 考 文 献

- 1 Jin F, Cui Y G, Li Y D. *Appl Catal A*, 2008, **350**: 71
- 2 周焕文, 于世钧, 徐杰, 朱丹. 工业催化 (Zhu H W, Yu Sh J, Xu J, Zhu D. *Ind Catal*), 2001, **9**(3): 26
- 3 Rama Rao A V, Kulkarni S J, Ramachandra Rao R, Subrahmanyam M. *Appl Catal A*, 1994, **111**: L101
- 4 Suresh Kumar Reddy K, Sreedhar I, Raghavan K V. *Appl Catal A*, 2008, **339**: 15
- 5 Krishna Mohan K V V, Suresh Kumar Reddy K, Narender N, Kulkarni S J. *J Mol Catal A*, 2009, **298**: 99
- 6 Van der Gaag F J, Adriaansens R J O, Van Bekkum H, Van Geen P C. *Stud Surf Sci Catal*, 1989, **52**: 283
- 7 Champion E, Andre I, Moulis C, Boutet J, Descroix K, More S, Monsan P, Mulard L A, Remaud-Simeon M. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**: 7379
- 8 Pinto D J P, Orwat M J, Koch S, Rossi K A, Alexander R S, Smallwood A, Wong P C, Rendina A R, Luetting J M, Knabb R M, He K, Xin B M, Wexler R R, Lam P Y S. *J Med Chem*, 2007, **50**: 39
- 9 Iyer P C, Yagi H, Sayer J M, Jerina D M. *Chem Res Toxicol*, 2007, **20**: 311
- 10 汪家铭. 精细化工原料及中间体 (Wang J M. *Fine Chem Indus Raw Mater Inter*), 2009, **3**(3): 30
- 11 Chichibabin A E. *J Prakt Chem*, 1924, **107**: 122
- 12 Iwamoto K, Shoji T, Nakaishi Y. US 6 281 362. 2001
- 13 Cislak F E, Wheeler W R. US 2 744 904. 1956
- 14 Myerly R C, Weinberg K. US 3 354 165. 1967
- 15 Fujita S, Hiyoshi N, Takezawa N. *Appl Catal A*, 1999, **185**: 323
- 16 Angevine P J, Chu C T W, Potter T C. US 5 395 940. 1995
- 17 Minato Y, Nishikawa S. US 3 946 020. 1976
- 18 Chang C D, Lang W H. US 4 220 783. 1980
- 19 Feitler D, Schimming W, Wetstein H. US 4 675 410. 1987
- 20 Shimizu S, Abe N, Doba M, Iguchi A, Sato H, Hiroshi K, Umada Y. US 4 810 794. 1989
- 21 Shimizu S, Abe N, Masanori D, Akira I. EP 0 382 543. 1990
- 22 Mcateer C H, Brown D C, Doba M, Iguchi A. US 5 780 635. 1998
- 23 Shimizu S, Abe N, Iguchi A, Sato H. *Catal Surv Jpn*, 1998, **2**: 71
- 24 黄起, 唐德金, 陶家林. 合成化学 (Huang Q, Tang D J, Tao J L. *Chin J Syn Chem*), 2005, **13**: 449
- 25 Shimizu S, Abe N, Iguchi A, Dohba M, Sato H, Hirose K I. *Microporous Mesoporous Mater*, 1998, **21**: 447
- 26 Tao Y S, Kanoh H, Kaneko K. *Adsorption*, 2006, **12**: 309
- 27 刘颖, 韩崇仁, 方维平, 万惠霖. 催化学报 (Liu Y, Han C R, Fang W P, Wan H L. *Chin J Catal*), 2004, **25**: 107
- 28 张进, 肖国民. 分子催化 (Zhang J, Xiao G M. *J Mol Catal (China)*), 2002, **16**: 307
- 29 蒋劫, 卢冠忠, 毛东森, 杨为民. 精细石油化工进展 (Jiang J, Lu G Zh, Mao D S, Yang W M. *Adv Fine Petrochem*), 2002, **3**(12): 25
- 30 张博, 沈群, 卢晗峰, 刘华彦, 陈银飞. 浙江化工 (Zhang B, Shen Q, Lu H F, Liu H Y, Chen Y F. *Zhejiang Chem Ind*), 2004, **35**(8): 1
- 31 贾志光, 赵新强, 安华良, 邬长城, 王延吉. 石油化工 (Jia Zh G, Zhao X Q, An H L, Wu Ch Ch, Wang Y J. *Petrochem Technol*), 2006, **35**: 927
- 32 王幸宜. 催化剂表征. 上海: 华东理工大学出版社 (Wang X Y. *Characterization of Catalysts*. Shanghai: East China Univ Sci Technol Press), 2008. 83
- 33 周丽雯, 王飞, 罗漫, 肖文德, 程晓维, 龙英才. 石油化工 (Zhou L W, Wang F, Luo M, Xiao W D, Cheng X W, Long Y C. *Petrochem Technol*), 2008, **37**: 333