

文章编号: 1005—8893 (2000) 01—0019—03

# 脂肪醇胺化催化剂失活的研究<sup>\*</sup>

陈海群<sup>1</sup>, 张 灏<sup>2</sup>, 邱 滔<sup>1</sup>

(1. 江苏石油化工学院 精细化工研究所, 江苏 常州 213016; 2. 江苏石油化工学院 化学工程系, 江苏 常州 213016)

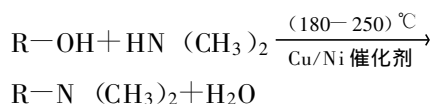
摘要: 对引起脂肪醇胺化用催化剂失活的重要因素——组分流失及粒径变化进行了研究, 运用因次分析方法将催化剂的重复使用次数、组分流失及粒径等因素进行了关联, 并取得了成功。

关键词: 胺化反应; 脂肪醇; 催化剂失活

中图分类号: TQ 063

文献标识码: A

长链脂肪胺是制备阳离子表面活性剂和两性离子表面活性剂的重要中间体, 全世界年产量达 40 至 50 万吨, 一大半以上是脂肪族叔胺, 其中十二烷基二甲基叔胺是重要产品之一<sup>[1]</sup>。生产脂肪叔胺的方法有多种, 但几十年前商业化的脂肪醇一步法制取叔胺的工艺路线, 由于其工艺简单、投资少、产品纯度高、质量好等优点, 在欧洲、日本得到迅速发展。如花王公司就在菲律宾建有 5 000 吨/年的生产装置, 这条工艺路线也是我国目前生产脂肪叔胺的主要方法<sup>[2]</sup>, 其反应式如下:



该工艺于 1987 年由上海化工研究院中试成功后, 目前已在国内建成十余个 300 至 500 吨/年生产装置, 设备投资不到 300 万元, 年产叔胺 7 000 吨左右, 实现该反应的技术关键是开发高活性、高选择性及良好稳定性的胺化催化剂<sup>[3]</sup>, 以提高胺化反应速率, 减少副反应的发生。据了解, 由于催化剂的稳定性原因, 目前国内工业用胺化铜镍催化剂都不再重复利用, 有报道<sup>[4]</sup>讲最新开发的铜镍载体催化剂能够达到醇转化率 $\geq 99\%$ , 选择性 $\geq 98\%$ , 但这种催化剂的稳定性有待进一步提高。因此, 研究催化剂的稳定性对指导工业生产, 降低生产成本具有十分显著的意义, 同时研究催化剂失活

的原因也是进一步改进催化剂的基础。

## 1 实验方法

稳定性试验: 在胺化反应装置上, 加入一定量的催化剂进行胺化反应。反应结束后, 反应器中混和物经充分沉降后, 抽去上层液, 再加入与上次等量的新鲜十二醇到反应器中, 不补加催化剂, 取少量催化剂进行粒度分析和测定组分流失。进行下一次胺化反应。

采用离心沉降法对每次反应后的催化剂进行粒度分析。

采用原子吸收分光光度计进行催化剂组分分析。

## 2 实验结果和讨论

引起催化剂失活的因素有多种, 但我们根据本反应的实际情况及实验中观察到的现象。发现催化剂在使用过程中的粒径变化和组分流失对催化剂失活的影响最大。表 1 给出了稳定性试验中催化剂中的粒径与使用次数之间的关系。

引起胺化催化剂失活的另一因素是活性组分的流失。稳定性试验中催化剂各活性组分随使用次数的流失情况, 见表 2。

\* 收稿日期: 1999—09—09

作者简介: 陈海群 (1970—), 男, 江苏如东人, 工程师。

表 1 催化剂使用次数与粒径的变化

使用次数	平均粒径/ $\mu\text{m}$	粒径/新催化剂粒径
0	11.6	—
1	14.2	1.22
2	21.3	1.84
3	42.9	3.70
4	45.9	3.96
5	48.3	4.16

表 2 催化剂在使用过程中活性组分的流失情况

使用次数	1	2	3	4	5
Cu 总流失率, %	15.04	22.56	25.84	35.01	35.90
Ni 总流失率, %	26.78	34.04	39.77	45.01	48.52
第三组分总流失率, %	8.03	17.35	24.56	28.32	29.13

很显然, 催化剂在使用过程中粒径逐渐增大并且各组分都有流失。如果假设催化剂活性中心均匀分布在催化剂颗粒表面, 则颗粒聚结, 总表面积减少, 活性中心数肯定减少; 另一方面, 催化剂有效组分流失。所有这些都成为引起胺化催化剂失活的原因。

### 3 引起催化剂失活各因素的关联

以下尝试用工程学中的因次分析方法<sup>[5,6]</sup>来确定多变量之间的关系。

因次分析法的基础是一次性原则, 即凡是根据基本物理规律导出的物理量方程, 其中各项的因次必然相同。在胺化催化剂稳定性试验过程中, 涉及到的物理量有: 组分流失率 ( $L_i$ )、使用次数 ( $N$ )、平均粒径 ( $d_p$ )、重力 ( $g$ )、粘度 ( $\mu$ )、搅拌转速 ( $n$ )、液相密度 ( $\rho_l$ )、颗粒密度 ( $\rho_p$ )、颗粒沉降速度 ( $U_t$ )。各物理量的因次如表 3 所示。

表 3 稳定性试验中涉及到的物理量的单位

物理量	$g$	$\mu$	$n$	$d_p$	$\rho_l$	$\rho_p$	$U_t$	$L_i$	$N$
单位	$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{s}^{-1}$	$\text{m}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	无因次	

其中, 基本因次是: 时间  $s$ 、长度  $m$ 、质量  $kg$ 。

各物理量之间必然满足如下的函数关系:

$$f(L_i, N, g, \mu, n, d_p, \rho_l, \rho_p, U_t) = 0$$

(1)

由基本物理量及其单位关系:  $[n] = s^{-1}$ ,

$$[d_p] = m, [\mu] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

得:  $s = [n^{-1}]$ ,  $m = [d_p]$ ,

$$\text{kg} = [\mu] \cdot [d_p] \cdot [n^{-1}]$$

$$\text{因而: } [g] = \text{m} \cdot \text{s}^{-2} = [d_p] [n^2] = [d_p \cdot n^2]$$

$$[\rho_l] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = [\mu \cdot d_p^{-2} \cdot n^{-1}]$$

$$[\rho_p] = [\mu \cdot d_p^{-2} \cdot n^{-1}]$$

$$[U_t] = [d_p \cdot n]$$

无因次准数

$$\psi_1 = \frac{g}{d_p \cdot n^2}$$

$$\psi_2 = -\frac{\rho_l}{\mu \cdot d_p^{-2} \cdot n^{-1}}$$

$$\psi_3 = -\frac{\rho_l}{\mu \cdot d_p^{-2} \cdot n^{-1}}$$

$$\psi_4 = -\frac{U_t}{d_p \cdot n}$$

将 (1) 式变为:

$$L_i = \Phi(N, \psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$$

等式左右两边皆为无因次数, 而右边由几个无因次准数组成, 所以有下式成立:

$$L_i =$$

$$k_i N^{a_i} \left( \frac{g}{d_p n^2} \right)^b \left( \frac{\rho_l}{\mu d_p^{-2} n^{-1}} \right)^c \left( \frac{\rho_p}{\mu d_p^{-2} n^{-1}} \right)^d \left( \frac{U_t}{d_p n} \right)^e =$$

$$k_i' N^{a_i} g^b \rho_l^c \rho_p^d \mu^{-c-d} U_t^e d_p^{-b+2c+2d-e} n^{-2b+c+d-e} =$$

$$k_i N^{a_i} d_p^{mi} \quad (2)$$

$$\ln L_i = \ln k_i + a_i \ln N + m_i \ln d_p \quad (3)$$

(2) 式、(3) 式即为组分流失率与使用次数及粒径之间的关系。

其中:  $a_i, b, c, d, e, k_i'$  对特定元素为一常数故:  $m_i = -b + 2c + 2d - e$ ,

$$k_i = k_i' g^b \rho_l^c \rho_p^d \mu^{-c-d} U_t^e n^{-2b+c+d-e}$$

对特定元素, 在恒定反应条件下为常数。

对 (3) 式线性模型  $y = b_0 + b_1 x_1 + \dots + b_j x_j$  采用多元线性回归程序可分别求得  $k_i, a_i, m_i$ , 从而得到元素的流失率  $L_i$ , 使用次数  $N$ , 粒径  $d_p$  的关联式, 如下表所示 (拟合的相关系数也一并列在表中)。

表 4 催化剂失活各因素关联

元素	关联式	相关系数
Cu	$L_{\text{Cu}} = 21.460 N^{0.639} d_p^{0.1255}$	0.991
Ni	$L_{\text{Ni}} = 26.1024 N^{0.3604} d_p^{0.01128}$	0.999
第三组分	$L_3 = 6.412 N^{0.6895} d_p^{0.1294}$	0.977

从相关系数可以看出, 这种关联是有意义的。

关联式的指前因子表示了组分流失率的相对大小, 如  $\text{Ni} > \text{Cu}$ , 这与元素的活泼性是一致的; 关联式中的粒径  $d_p$  的指数都很小, 这说明, 粒径的

变化对组分流失率的影响是很小的。结合追加的一次关于粒径与催化剂失活的关系的实验, 可以初步得出结论: 与组分流失相比, 粒径增大引起的催化剂失活不是很突出的。研究根据这一思路, 在解决催化剂稳定性的问题时, 采取一些特殊的催化剂制备工艺以减少组分的流失。工程学中使用因次分析法能避免问题的复杂化, 对实际工作具有明显的指导意义。

### 参 考 文 献

- [1] 化学工业部科学技术情报研究所. 世界精细化工手册 (续编) [M]. 北京: 煤炭工业出版社, 1986. 209—220.
- [2] 殷福珊, 董荣. 新型脂肪醇胺化催化剂的开发 [J]. 表面活性剂工业, 1994 (4): 1—4.
- [3] Blackhurst, Clarence W. Preparation of aliphatic amines [P]. USP: 4683336, 1987.
- [4] 殷福珊, 陈银广, 刘学民, 等. 脂肪醇的胺化反应 [J]. 日用化学工业, 1996 (4): 1—4.
- [5] 谭天恩, 麦木熙. 化工原理 (上册) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1984. 45—47.
- [6] 上海化工学院. 化学工程 (第一册) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1980. 233—234.

## Study on Deactivation of Catalyst for Amination of Fatty Alcohols

CHEN Hai—qun<sup>1</sup>, ZHANG Hao<sup>2</sup>, QIU Tao<sup>1</sup>

(1. Department of Fine Chemical, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China; 2. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Institute of Petrochemical Technology, Changzhou 213016, China)

**Abstract:** Two important factors, the loss of the catalyst components and the change of the catalyst particle diameter, which lead to the decay of the catalyst for amination of fatty alcohols, were studied. The dimension analytic method is applied successfully to determine the relations among the components loss, the particle diameter and the times of the catalyst used in repeated experiments.

**Key words:** amination; fatty alcohols; catalyst deactivation