

文章编号: 1001-3555(2023)03-0274-11

连续流动条件下含氮 Beta 分子筛催化 甲缩醛-异丁烯 Prins 反应

胡晓晨, 徐禄禄, 刘 烁, 张维萍*

(大连理工大学 化工学院精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用高温氨气氮化法, 制备了一系列含氮 Beta 分子筛样品, 并在连续流动条件下, 考察了其催化甲缩醛与异丁烯经 Prins 缩合制异戊二烯的反应性能. 利用 XRD、N₂ 吸附/脱附、元素分析、²⁹Si MAS NMR、NH₃-TPD、CO₂-TPD 和 TG 等方法对氮化分子筛的结构、酸碱性和反应后积碳进行了表征, 研究了反应条件及样品的酸碱性对反应性能的影响. 结果表明, 以 35% 甲缩醛水溶液为反应物, 在 320 ℃、2 MPa、异丁烯与甲缩醛摩尔比为 7 的适宜条件下, 铵型 Beta 为前驱体制备的催化剂对甲缩醛的转化率达 99%, 异戊二烯的产率达 85%. 氮化后少量的酸性位和较多的碱性位有利于维持甲缩醛较高的转化率、较高的异戊二烯产率及较低的反应积碳量. 催化剂再生 6 次后仍保持 75% 异戊二烯产率, 样品中 Si—N 键削弱导致酸碱性变化是再生后反应性能下降的主要原因.

关键词: 含氮 Beta 分子筛; Prins 反应; 异戊二烯; 碱性; 酸性

中图分类号: O643

文献标志码: A

DOI: 10.16084/j.issn1001-3555.2023.03.007

异戊二烯是制造合成橡胶的重要单体, 还广泛应用于农药中间体、化妆品、维生素、粘合剂和香料的合成等领域^[1-2]. 异戊二烯主要从石脑油蒸汽裂解的 C₅ 馏分中获得, 该方法工艺流程较复杂且能耗高. 异丁烯-甲醛普林斯缩合法 (Prins condensation reaction) 制备异戊二烯因工艺简单、原料价格相对便宜而受到广泛关注, 此方法还有利于缓解因甲基叔丁基醚 (MTBE) 需求减少造成异丁烯产能过剩的压力.

目前 Prins 反应制备异戊二烯有两步法和一步法两条路线^[3-4]. 两步法是指甲醛和异丁烯在高压釜中进行缩合反应, 间歇条件下反应产物为异戊烯醇 (MBO)^[5], 而后异戊烯醇进一步脱水生成异戊二烯, 该路线采用釜式反应器不利于工业规模化生产. 一步法是甲醛与异丁烯在固定床反应器中进行 Prins 缩合, 连续流动条件下直接生成异戊二烯. 目前, 一步法制异戊二烯主要在杂多酸^[6-7]、磷酸盐^[8-9]、金属氧化物^[10-12]、分子筛^[13-14] 等固体酸催化剂上进行, 但酸性催化剂上大量强酸位点会产生较多副反应, 导致异戊二烯选择性低, 反应积碳严重^[13], 而具有较强抗积碳能力的固体碱催化剂却少有研究. 固

体碱催化 Prins 反应的历程为异丁烯的 α -H 被固体碱性位活化, 产生的碳负离子进攻甲醛的碳正离子而进行缩合反应^[15-16]. 固体碱催化剂主要有碱土金属、碱金属氧化物^[17]、负载型固体碱^[15,18]、离子交换型固体碱^[19-20] 等, 王海永等^[15] 以负载不同金属氧化物的 Al₂O₃ 催化甲醛与异丁烯反应制 MBO, 结果表明采用共沉淀法制备的 Cs₂O/Al₂O₃ 催化剂具有最优反应性能, 甲醛完全转化, MBO 产率为 86%, 但负载的碱活性组分 (Cs₂O) 不稳定, 再生后催化活性下降严重. Dang 等^[11] 在 CuSO₄/SiO₂ 催化剂中加入不同酸碱性的金属氧化物, 当加入的金属氧化物具有合适的碱性与酸性时, 甲醛转化率及异戊二烯的选择性明显提高, 这表明催化剂的酸碱性都是影响异戊二烯收率的关键因素. 对分子筛进行高温氮化^[21-25], 制备的样品既有酸性位又有碱性位, 满足 Prins 反应的需求. 刘瑶等^[26] 评价了 NH₃ 处理后的 Y 分子筛在 Prins 反应中的反应性能, 氮化后样品对 MBO 选择性达到 89%, 且反应积碳量显著降低. 目前固定床反应器中含氮分子筛催化 Prins 缩合反应制异戊二烯未有研究. 此外, 甲醛来源主要是多聚甲醛和甲醛水溶液, 但是甲醛很难处理、运输不畅、

收稿日期: 2023-02-16; 修回日期: 2023-03-08.

基金项目: 国家自然科学基金 (21673027) (The National Natural Science Foundation of China (No. 21673027)).

作者简介: 胡晓晨 (1998-), 女, 硕士研究生 (Hu Xiao-chen (1998-), Female, Master student).

* 通信联系人, E-mail: wpzhang@dlut.edu.cn.

对环境不友好且有毒, 高浓度甲醛很容易自聚形成固体导致管道堵塞^[27], 严重影响固定床反应器工艺过程并造成巨大的经济损失。因此, 我们采用甲缩醛作为原料原位分解产生甲醛, 通过对不同前驱体的 Beta 分子筛进行高温氮化制备固体碱催化剂, 并在连续流动条件下评价其催化甲缩醛与异丁烯的 Prins 缩合反应性能, 利用一系列表征手段对样品的结构及酸碱性质进行研究, 并与反应性能进行关联。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

NH₄Beta(Si/Al=19) 分子筛由 Zeolyst 公司提供, 使用前未做任何处理。将 NH₄Beta 分子筛置于 550 °C 马弗炉中焙烧 5 h, 得到 HBeta 分子筛。将 NH₄Beta 分子筛与 1.0 mol/L 的 NaNO₃ 水溶液在 80 °C 下水浴交换 4 h, 洗涤烘干后得到 NaBeta 分子筛。

分子筛氮化参考我们之前的操作方法^[26], 将 0.5 g HBeta、NH₄Beta 和 NaBeta 作为前驱体在 800 °C 氨气中保持 12 h 后制得氮化样品, 分别标注为 N-HBeta、N-NH₄Beta 和 N-NaBeta。

将反应后的样品在 480 °C、50 mL/min 的 10% (体积分数) O₂/N₂ 流动气氛下焙烧 5 h 获得再生后催化剂。

1.2 催化剂表征

X 射线衍射分析使用 RigakuSmartlab 型衍射仪, N₂ 吸附实验使用 Micromeritics ASAP 2460 型吸附仪, 氮元素分析使用 Vario ELcube 型分析仪, ²⁹Si MAS NMR 实验使用 Agilent DD2-500MHz 波谱仪, TG 实验使用 SDT-Q600 分析仪, NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 实验在 Pfeiffer OMNIstarGSD-320 型质谱仪改装的程序升温装置上进行, 具体方法参考我们之前的研究^[26], 其中 NH₃-TPD 实验在 130 °C 时进行 NH₃ 吸附。

1.3 催化反应性能评价

甲缩醛和异丁烯 Prins 缩合反应在高压固定床反应器上进行。将 0.1 g 催化剂(粒径 0.450~0.280 mm)装入内径为 8 mm 的反应管中, 催化剂床层高度 4 mm, 氮气平衡气调节反应压力, 反应前在氮气气氛、400 °C 下吹扫 1 h, 然后降至反应温度, 通过泵分别将异丁烯(购自大连浚枫气体公司)和甲缩醛溶液(购自上海阿拉丁生化科技公司)送至反应床层, 甲缩醛质量空速为 1.0 g/(g_{cat}·h)。产物通过阀控制器自动进入 Schimadzu 2014C 型气相色谱进行在线分析, 采用

OV1701 毛细管柱和 GDX-403 填充柱, 使用 FID 和 TCD 检测器。甲缩醛转化率 X 、产物选择性 S_i 和异戊二烯产率 Y 的计算方法如下:

$$X_{\text{methylal}} = \frac{\sum_i n_i \times A_i \times f_i / M_i}{\sum_i n_i \times A_i \times f_i / M_i + 3 \times A_{\text{methylal}} \times f_{\text{methylal}} / 76} \times 100\%$$

$$S_i = \frac{n_i \times A_i \times f_i / M_i}{\sum_i n_i \times A_i \times f_i / M_i} \times 100\%$$

$$Y_{\text{isoprene}} = X_{\text{methylal}} \times S_{\text{isoprene}} \times 100\%$$

其中, n_i 代表各产物的碳数, A_{methylal} 和 A_i 分别代表甲缩醛和各产物的色谱峰面积, f_{methylal} 和 f_i 分别代表甲缩醛和各产物的相对质量校正因子, M_i 代表各产物的相对分子量。

2 结果与讨论

2.1 XRD 和 N₂ 吸附表征

图 1 为 HBeta 和不同前驱体氮化样品的 XRD 谱。可以看出, HBeta 分子筛的特征衍射峰与其标准衍射线位置一致, 具有典型的 BEA 结构^[28-29], 不同

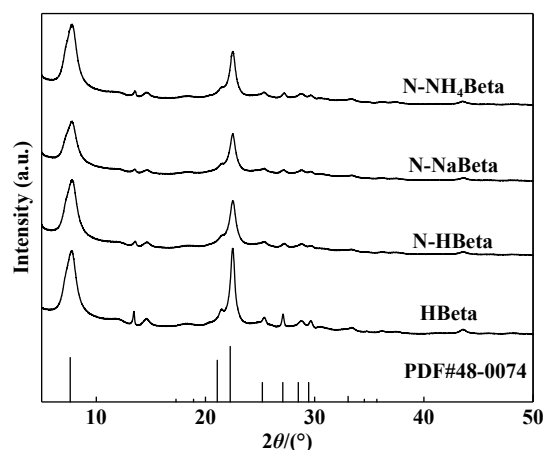


图 1 HBeta 和不同前驱体氮化样品的 XRD 谱
以及其标准衍射线

Fig.1 XRD patterns and standard lines of HBeta and nitridated Beta zeolites from different precursors

前驱体氮化后样品的主要衍射峰没有变化, 说明高温氮化后的分子筛依旧保持良好的长程有序结构, 但样品在 22.4°左右衍射峰变宽, 相对结晶度有所降低(表 1), 说明高温氮化对 Beta 分子筛的局部结构产生了一定程度的影响^[30]。

HBeta 和不同前驱体氮化样品的氮含量、比表

表 1 HBeta 和不同前驱体氮化样品的相对结晶度、氮含量、比表面积和孔体积

Table 1 Relative crystallinities, nitrogen contents, surface areas and pore volumes of HBeta and nitrated Beta zeolites from different precursors				
Sample	Relative crystallinity ^a /%	w(N)/%	S _{BET} /(m ² ·g ⁻¹)	V _{pore} /(cm ³ ·g ⁻¹) ^b
HBeta	100	—	520	0.36
N-HBeta	79	3.4	389	0.32
N-NaBeta	77	1.6	303	0.28
N-NH ₄ Beta	85	4.1	364	0.31

a. From XRD patterns; b. Volume of N₂ adsorbed at P/P₀=0.99

面积 (S_{BET}) 和孔体积 (V_{pore}) 列于表 1. 可以看出, N-HBeta、N-NaBeta 和 N-NH₄Beta 的氮质量分数分别为 3.4%、1.6% 和 4.1%, 表明不同前驱体氮化后的样品能引入氮物种. 高温氮化后的样品比表面积和孔体积有不同程度的下降, 其中 N-NaBeta 样品比表面积和孔体积最低. 从 XRD 结果可知, 氮化后样品的相对结晶度下降, 这可能是比表面积和孔体积下降的主要原因^[31].

2.2 ²⁹Si MAS NMR 表征

图 2 为 HBeta 和不同前驱体氮化样品的 ²⁹Si MAS NMR 谱图. 化学位移在 -112 和 -116 处信号均归属为 Beta 分子筛的 Si(OSi)₄ 基团, 而 -107 和 -103 处信号分别归属为 Si(OAl)(OSi)₃ 和 Si(OH)(OSi)₃ 基团^[32]. 由图可以看出, 不同前驱体氮化后的样品均在 -93 处出现一个新的共振峰, 可归属为 Si-N 键的信号^[25], 这表明氮化后, N 原子部分取代了 Beta 分子筛中的 O 原子进入了分子筛骨架.

2.3 NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 表征

图 3(a) 为 HBeta 和不同前驱体氮化样品的 NH₃-

TPD 曲线, 表 2 为样品的酸性分布数量. HBeta 分子筛在 330 和 465 °C 有两个明显的脱附峰, 分别归属为 NH₃ 在 HBeta 分子筛的中强酸和强酸位上的脱附信号^[33]. 氮化后样品各脱附峰的位置和强度均发生变化, 说明氮化改变了样品的酸强度及酸量. 氮化后样品强酸上的 NH₃ 脱附峰消失, 在中强酸上的脱

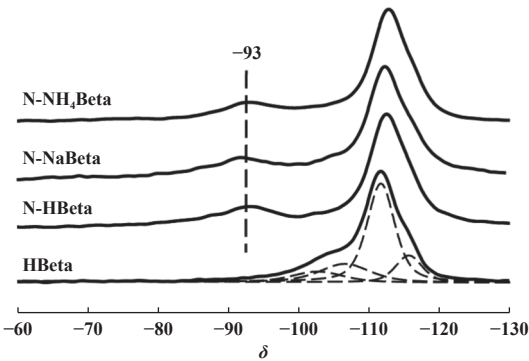


图 2 HBeta 和不同前驱体氮化样品的 ²⁹Si MAS NMR 谱
Fig.2 ²⁹Si MAS NMR spectra of HBeta and nitrated Beta zeolites from different precursors

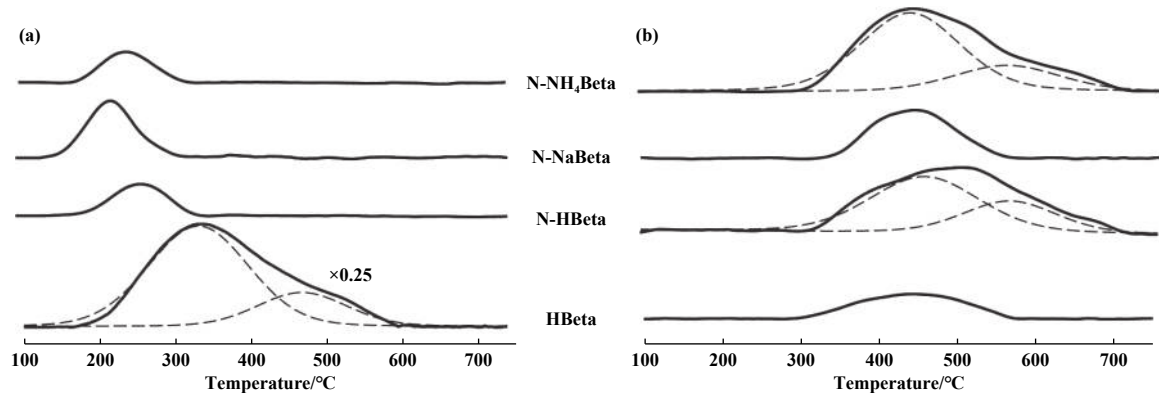


图 3 HBeta 和不同前驱体氮化样品的 NH₃-TPD(A) 和 CO₂-TPD(B) 曲线及其拟合谱
Fig.3 NH₃-TPD (a) and CO₂-TPD (b) profiles and the quantitatively deconvoluted spectra of HBeta and nitrated Beta zeolites from different precursors

附峰向低温方向移动且脱附峰的峰面积明显下降,说明氮化后样品的酸强度降低、酸量减少(表2),这可能是因为高温氮化后骨架中O原子被N原子取代,产生了端氨基和桥氨基^[34],使酸性位数量减少、酸强度下降,这与²⁹Si MAS NMR 结果相吻合。

表2 HBeta 和不同前驱体氮化样品的酸性分布

Table 2 Acidity distribution of HBeta and nitrated Beta zeolites from different precursors

Sample	Acidic site distribution /($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)			Total acid amount /($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
	Weak	Middle	Strong	
HBeta	—	88	27	115
N-HBeta	—	4	—	4
N-NaBeta	—	6	—	6
N-NH ₄ Beta	—	4	—	4

图3(b)为HBeta和不同前驱体氮化样品的CO₂-TPD曲线,表3总结了其碱性分布数量。可以看出,HBeta仅在480℃有一个弱脱附峰,说明HBeta中也具有很少量中强碱性位^[35]。氮化后样品在480℃脱附峰的峰面积增大,表明氮化后中强碱性位数量增加(表3),其中N-HBeta和N-NH₄Beta样品在560℃出现新的CO₂脱附信号,归属为CO₂在强碱性位上的脱附峰,说明氮化后分子筛中产生强碱性位点^[24,35]。

表3 HBeta 和不同前驱体氮化样品的碱性分布

Table 3 Basicity distribution of HBeta and nitrated Beta zeolites from different precursors

Sample	Basic site distribution /($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)			Total base amount /($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
	Weak	Middle	Strong	
HBeta	—	3	—	3
N-HBeta	—	8	4	12
N-NaBeta	—	6	—	6
N-NH ₄ Beta	—	12	4	16

2.4 催化反应性能

2.4.1 催化剂不同酸碱性质的影响

甲缩醛和异丁烯通过Prins反应合成异戊二烯的路径如图4所示。其中存在的可能副反应如下：甲醛直接分解产生CO_x或在强碱作用下生成甲酸，甲酸和甲醛反应产生甲酸甲酯，同时异戊二烯也会通过聚合生成高碳副产物。

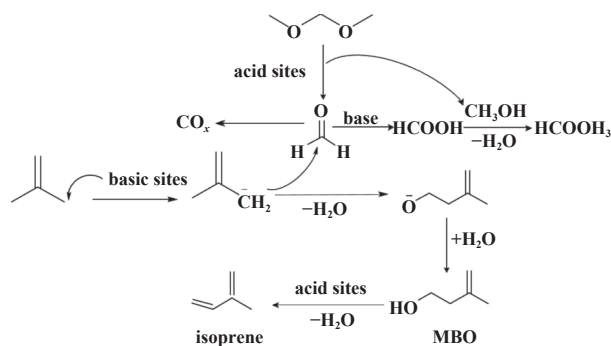


图4 甲缩醛和异丁烯合成异戊二烯的反应网络

Fig.4 Reaction network of methylal and isobutene to isoprene

氮化所用前驱体不同会影响氮化分子筛的酸碱性质^[34],为此我们考察了不同前驱体氮化分子筛的反应性能,结果如图5所示。可以看出,与HBeta相

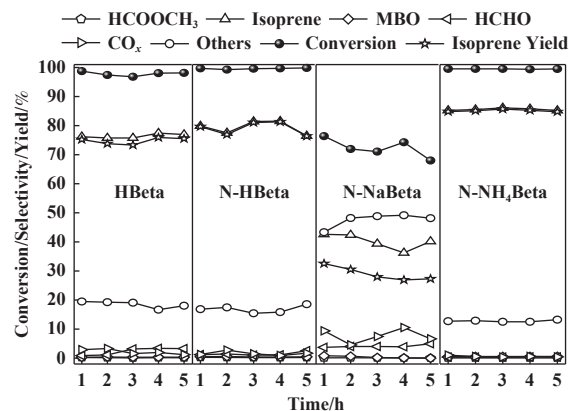


图5 Beta 分子筛氮化前驱体不同对反应性能的影响

Fig.5 Effect of different nitridation precursors of Beta zeolites on catalytic performances

Reaction pressure 2 MPa, reaction temperature 320℃,

$n(i\text{-C}_4\text{H}_8) : n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2) = 7 : 1$, 35% methylal aqueous solution

比, N-HBeta 对异戊二烯的选择性由76%增加至80%,高碳副产物选择性下降3%左右。而N-NaBeta反应性能较差,甲缩醛转化率约71%,异戊二烯的选择性约40%,高碳副产物的选择性达48%。这可能是由于N-NaBeta比表面积较小,同时酸强度最弱,这些都不利于甲缩醛吸附分解,导致其转化率低。另外,其较弱的碱强度和较少的碱性位数量(图3)不足以活化异丁烯的 $\alpha\text{-H}$,导致Prins缩合反应性能较差。以N-NH₄Beta为催化剂时,由于其具有适宜强度的酸性位、较高含量的中等强度碱性位,异戊二烯的选择性明显高于N-HBeta和N-NaBeta,这说明不同前驱体氮化得到的分子筛具有不同的相对酸碱

性, 因此表现出不同的催化活性.

2.4.2 反应温度及压力的影响

以 $\text{N-NH}_4\text{Beta}$ 为催化剂, 考察其在不同压力及温度下的反应性能. 从图 6 可以看出, 温度和压力对反应活性具有一定的影响. 在 2 MPa 压力下, 反应温度由 260 升高到 320 $^{\circ}\text{C}$ 时, 甲缩醛的转化率由 57% 增加至 99%, 说明高温有利于甲缩醛分解, 继续增

加温度, 高碳副产物的选择性增加, 导致异戊二烯的选择性下降, 这可能是由于高温加剧副反应发生. 当温度为 320 $^{\circ}\text{C}$ 时, 随压力由 1 增加至 2 MPa, 异戊二烯的选择性由 72% 增加至 85%. 当压力继续增加至 3 MPa 时, 甲缩醛转化率和异戊二烯的产率没有明显变化. 因此, 最佳反应温度为 320 $^{\circ}\text{C}$ 、反应压力为 2 MPa.

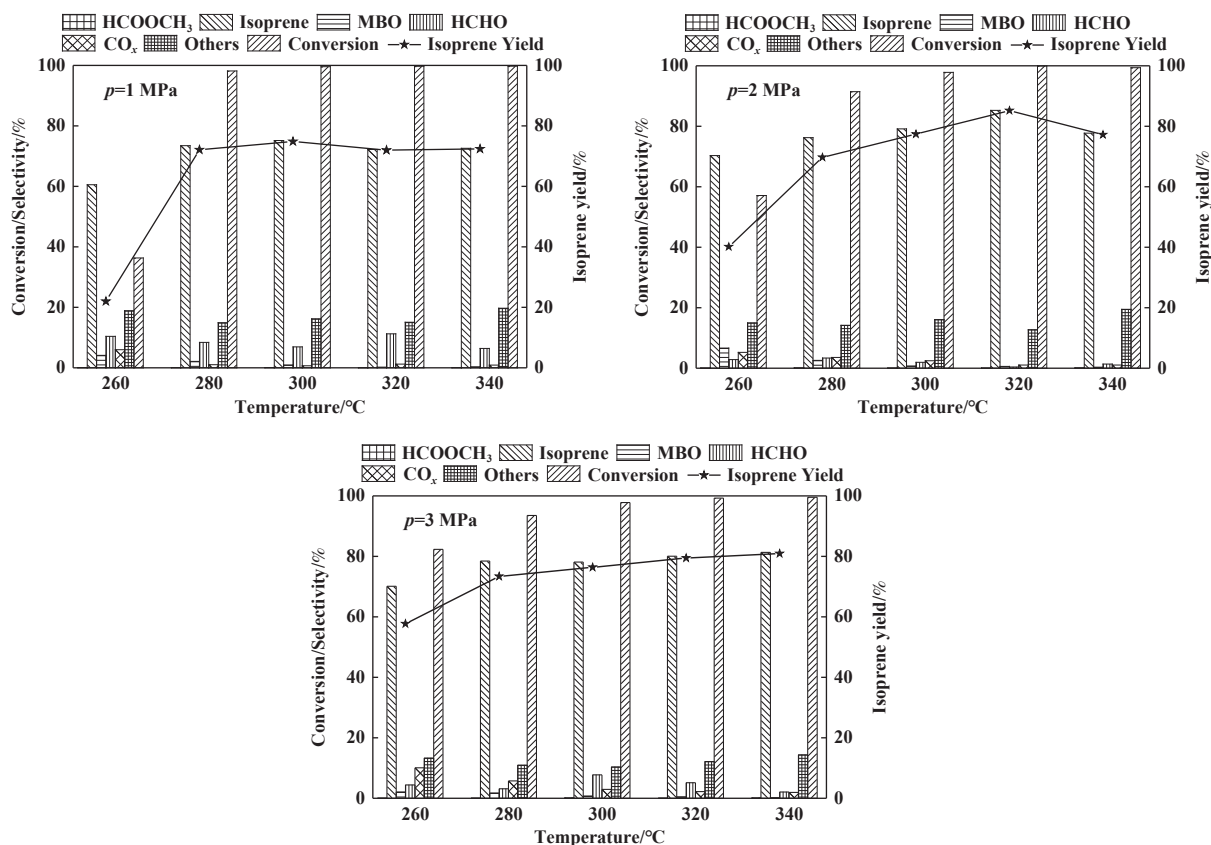


图 6 反应温度及压力对 $\text{N-NH}_4\text{Beta}$ 催化剂反应性能的影响

Fig.6 Effects of reaction temperature and pressure on catalytic performances of $\text{N-NH}_4\text{Beta}$

$n(i\text{-C}_4\text{H}_8) : n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2) = 7 : 1$, 35% methylal aqueous solution, reaction time 1 h

2.4.3 原料摩尔比的影响

以 $\text{N-NH}_4\text{Beta}$ 为催化剂, 探究异丁烯和甲缩醛摩尔比对 Prins 缩合反应性能的影响. 从图 7 可以看出, 异丁烯与甲缩醛摩尔比对甲缩醛转化率没有明显影响, 但当摩尔比由 2.5 增加至 7 时, 异戊二烯的选择性由 67% 增加至 85%, HCHO 及 CO_x 的选择性明显下降, 说明异丁烯较多时更有利于促进甲缩醛与之发生缩合反应. 继续增大异丁烯与甲缩醛摩尔比至 9, 异戊二烯的产率由 85% 降至 82%, 可能是由于过量的异丁烯占据活性位点并发生聚合反应, 不利于 Prins 缩合反应进行. 因此, 确定异丁烯

与甲缩醛最佳摩尔比为 7.

2.4.4 甲缩醛水溶液浓度对反应性能的影响

图 8 以 $\text{N-NH}_4\text{Beta}$ 为催化剂, 研究甲缩醛水溶液浓度对反应的影响 (图 8). 可以看出, 当甲缩醛水溶液浓度为 20% 时, 有 7% 左右的 HCHO 未完全转化, 这可能是由于过多的水占据反应活性位点, 不利于 Prins 缩合反应进行. 当甲缩醛浓度增加至 35% 时, 甲缩醛的转化率没有明显变化, 异戊二烯的产率由 79% 增加至 85%. 以 98% 甲缩醛作为反应原料时, 异戊二烯的选择性随反应时间增加逐渐下降, 当反应至 8 h 时, 异戊二烯的选择性由 85%

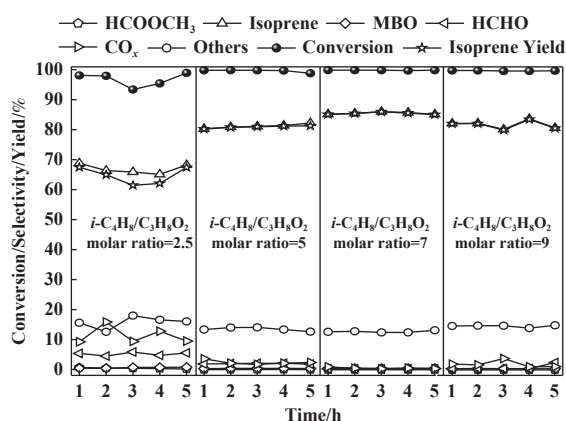


图7 异丁烯与甲缩醛摩尔比对 N-NH₄Beta 催化剂反应性能的影响

Fig.7 Effect of isobutene and methylal molar ratio on catalytic performances of N-NH₄Beta

Reaction pressure 2 MPa, reaction temperature 320 °C, 35% methylal aqueous solution

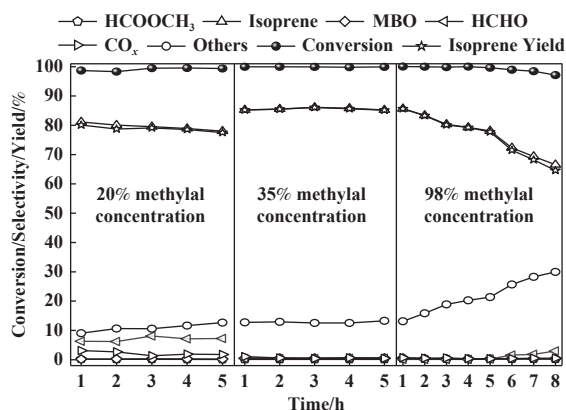


图8 甲缩醛水溶液浓度对 N-NH₄Beta 催化剂反应性能的影响

Fig.8 Effect of methylal aqueous solution concentration on catalytic performances of N-NH₄Beta

Reaction pressure 2 MPa, reaction temperature 320 °C,
 $n(i\text{-C}_4\text{H}_8) : n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2) = 7 : 1$

降至 66%. 因此, 确定最佳甲缩醛水溶液浓度为 35%.

2.5 反应后积碳样品的热重分析

反应 5 h 后不同样品的热重分析结果如图 9 所示. 结合图 9(a) 和 (b) 可以看出, HBeta 分子筛碳失重峰在 400 和 535 °C 左右, 分别归属为催化剂中强酸和强酸中心的积碳. HBeta 分子筛表面积碳量高达 22%(质量分数), 氮化后样品 N-HBeta、N-NH₄Beta 和 N-NaBeta 的表面积碳量分别下降至 15%、12%

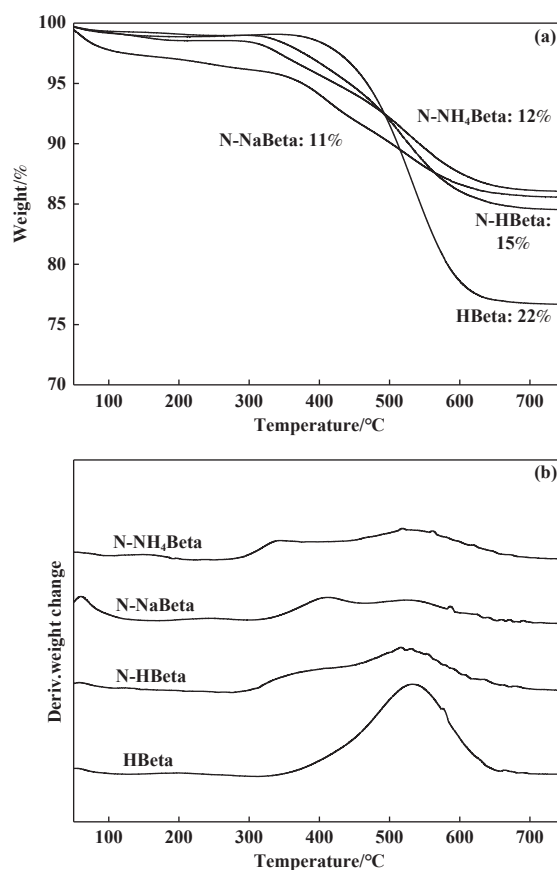


图9 积碳样品的 TG(a) 和 DTG(b) 曲线

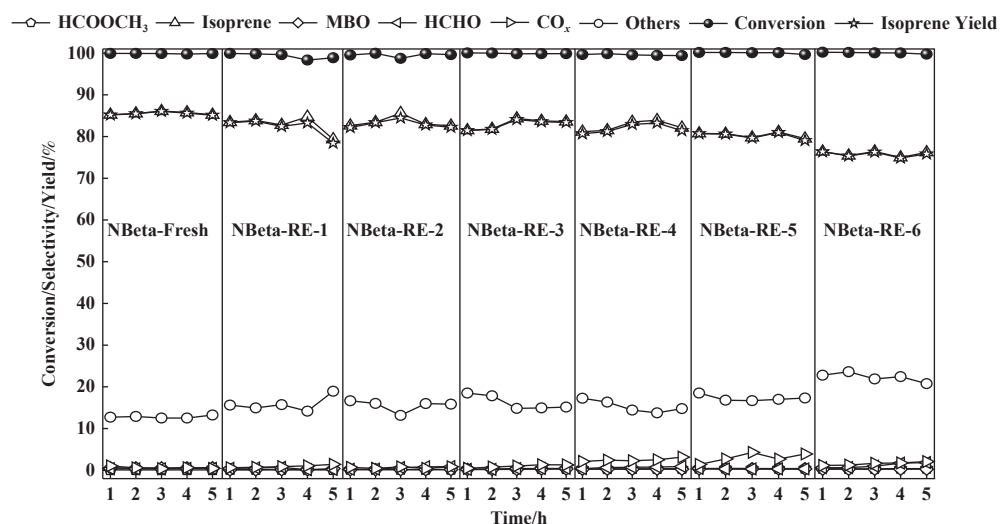
Fig.9 TG (a) and DTG (b) profiles of coked catalysts after reactions

和 11%(质量分数), 且氮化后的样品在 535 °C 附近的高温碳失重峰明显降低, 380 °C 附近的中温碳失重峰增加. 结合 NH₃-TPD 结果可知, 氮化后样品的强酸中心消失, 中强酸中心变弱且酸量显著减少, 因此反应积碳量下降.

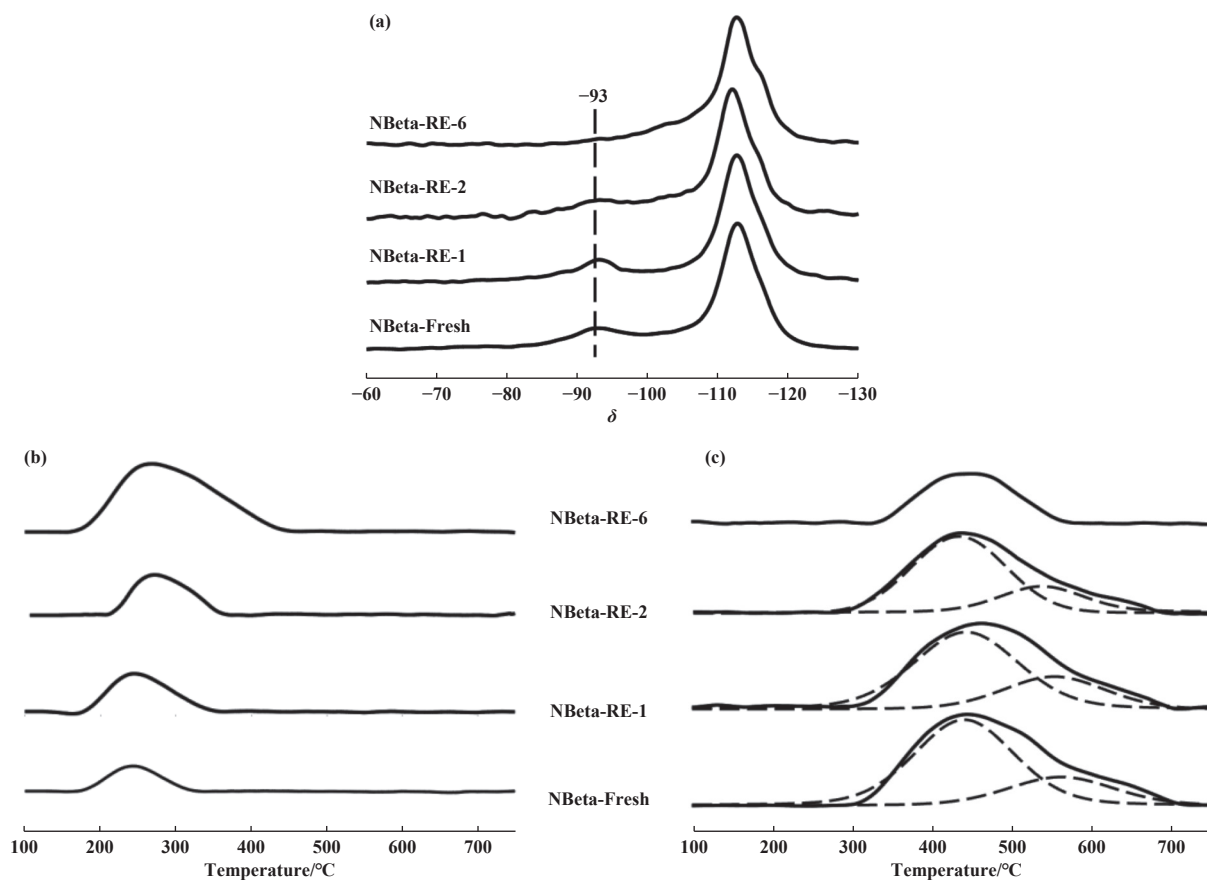
2.6 含氮分子筛的再生性能研究

N-NH₄Beta 催化剂的再生反应性能如图 10 所示. 可以看出, 经过 4 次再生后催化剂性能基本可以恢复, 再生循环 6 次后, 甲缩醛转化率维持不变, 而异戊二烯的产率由 85% 下降至 75%, 这表明该催化剂具有一定的再生能力.

为进一步研究催化剂反应性能下降的原因, 对再生前后催化剂进行 ²⁹Si MAS NMR 和 NH₃-TPD、CO₂-TPD 表征 (图 11). 由图 11(a) 可知, 再生两次后, 样品在 -93 处仍有 Si-N 信号, 随着再生次数的增加, 再生 6 次后基本消失. 表 4 总结了再生前后催化剂的氮含量和酸碱性变化. 再生 6 次后, 催化剂的氮质量分数降至 0.2%. 酸量由 4 增加至 20 μmol·g⁻¹,

图 10 N-NH₄Beta 分子筛再生循环后的反应性能Fig.10 Catalytic performances of N-NH₄Beta zeolites after successive regeneration cycles

Reaction pressure 2 MPa, reaction temperature 320 °C, $n(i\text{-C}_4\text{H}_8) : n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2)=7 : 1$, 35% methylal aqueous solution

图 11 N-NH₄Beta 催化剂经一系列再生循环后的²⁹Si MAS NMR 谱 (a) 及 NH₃-TPD(b)、CO₂-TPD(c) 曲线Fig.11 ²⁹Si MAS NMR spectra (a), NH₃-TPD (b) and CO₂-TPD (c) profiles of N-NH₄Beta after successive regeneration cycles

NBeta-RE-6 在 290 °C 左右出现较强酸性位. 由图 11(c) 及表 4 可知, 再生 6 次后的催化剂强碱峰

消失, 总碱量由 16 下降至 6 μmol·g⁻¹. 这说明再生过程中 N 原子可能被 O 原子重新取代致使 Si—N

表 4 N-NH₄Beta 分子筛再生前后的氮含量和酸碱性变化Table 4 Nitrogen contents, acidity and basicity variations of N-NH₄Beta after successive regeneration cycles

Sample	$w(\text{N})/\%$	Acidic site distribution			Total acid amount $/(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	Basic site distribution			Total base amount $/(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$
		$/(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$				$/(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$			
		Weak	Middle	Strong		Weak	Middle	Strong	
NBeta-Fresh	4.1	—	4	—	4	—	12	4	16
NBeta-RE-1	3.7	—	5	—	5	—	11	4	15
NBeta-RE-2	2.6	—	7	—	7	—	10	3	13
NBeta-RE-6	0.2	—	20	—	20	—	6	—	6

键削弱, 导致再生后的催化剂酸量增加, 碱量减少。

由上述分析可知, 甲缩醛与异丁烯 Prins 缩合反应性能受催化剂酸碱性的影响。²⁹Si MAS NMR 和 XRD 结果表明高温氮化可以使 N 原子部分取代 O 原子进入分子筛骨架并形成 Si—N 物种, 同时 Beta 分子筛还能保持较好的骨架结构。NH₃-TPD 和 CO₂-TPD 表征及反应结果表明, N-HBeta 和 N-NH₄Beta 样品的酸强度较弱且酸量较少, 抑制了副反应的发生, 同时氮化后碱量增加, 促进了异丁烯与甲醛进行 Prins 缩合反应。而样品 N-NaBeta 中只有少量的中强碱性位, 活性位点较少, 反应性能较差。TG 结果表明, HBeta 具有强酸性位点, 导致反应积碳严重, 氮化后的样品由于强酸中心消失且酸量减少, 积碳量下降。N-NH₄Beta 样品由于具有适量的酸性位和足够数量和强度的碱性位, 具有最佳的反应性能, 且积碳量较少。对 N-NH₄Beta 进行了再生性能研究, 从²⁹Si MAS NMR 和 NH₃-TPD、CO₂-TPD 表征可以看出, 多次再生后 Si—N 键基本消失, 同时样品的酸量增加, 强碱性位消失, 中等强度碱性位数量减少, 导致再生活性降低。

3 结论

对不同前驱体 Beta 分子筛进行高温氮化获得了含氮分子筛, 并在连续流动下考察甲缩醛与异丁烯 Prins 缩合反应制异戊二烯的反应性能。结论如下:

(1) Beta 分子筛高温氮化后在分子筛中形成 Si—N 物种, 氮化样品的总酸量明显减少, 强酸中心消失, 中强碱及强碱量增加;

(2) Prins 反应性能受催化剂酸碱性的影响。其中, N-NH₄Beta 催化剂酸量较低, 且具有足够数量及强度的碱性中心, 保证较高的甲缩醛转化率和异戊

二烯选择性, 具有最佳的异戊二烯产率;

(3) 以 N-NH₄Beta 为催化剂, 在最佳反应条件(温度 320 ℃、压力 2 MPa、异丁烯与甲缩醛摩尔比为 7%、35% 甲缩醛水溶液为反应物)下, 异戊二烯选择性为 85%, 产率达 85%, 反应 5 h 后的积碳量降为 12%(质量分数);

(4) N-NH₄Beta 催化剂具有一定的再生能力, 再生 6 次后, 甲缩醛转化率没有明显变化, 仍有 75% 的异戊二烯产率。多次再生后催化剂的 Si—N 键削弱, 强碱中心消失, 中等强度碱量减少, 同时酸量增加, 导致副产物含量增加, 异戊二烯的选择性降低。

参考文献:

- [1] Xu Shan(许珊), Zhu Hai-lin(朱海林), Zhang Ri-xiang(张日翔). Research progress on catalyst for preparation of isoprene by gas phase one-step method (气相一步法制异戊二烯催化剂的研究进展)[J]. *Petrochem Technol*(石油化工), 2020, **49**(2): 177-183.
- [2] Zhang Hui-fang(张慧芳), Sheng Yong-ning(盛永宁), Fu Yan(付燕), et al. Preparation and application of isoprene (异戊二烯的制备及其应用)[J]. *Technol Dev Chem Ind*(化工技术与开发), 2011, **40**(10): 35-41.
- [3] Ponomareva O A, Chistov D L, Kots P A, et al. Isoprene synthesis from formaldehyde and isobutylene over zeolite catalysts[J]. *Petrol Chem*, 2019, **59**(7): 711-718.
- [4] Vasiliadou E S, Li S, Caratzoulas S, et al. Formaldehyde-isobutene Prins condensation over MFI-type zeolites[J]. *Catal Sci Technol*, 2018, **8**(22): 5794-5806.
- [5] Zhang Li-ge(张丽歌), Xu Lu-lu(徐禄禄), Zhang Wei-ping(张维萍). Preparation of 3-methyl-3-buten-1-ol from formaldehyde and isobutene via Prins condensa-

- tion on bimetal modified MCM-41(双金属改性MCM-41催化甲醛与异丁烯Prins缩合反应)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2021, **35**(4): 335–342.
- [6] Sushkevich V L, Ordonsky V V, Ivanova I I. Isoprene synthesis from formaldehyde and isobutene over Keggin-type heteropolyacids supported on silica[J]. *Catal Sci Technol*, 2016, **6**(16): 6354–6364.
- [7] Yu X, Zhu W, Zhai S, *et al.* Prins condensation for the synthesis of isoprene from isobutylene and formaldehyde over silica-supported $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ catalysts[J]. *React Kinet Mech Cat*, 2016, **117**(2): 761–771.
- [8] Qi Y, Liu S, Cui L, *et al.* Depositing different carbon species on MoP to enhance its activity for isoprene production in different ways[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, **59**(13): 5491–5499.
- [9] Sushkevich V L, Ordonsky V V, Ivanova I I. Synthesis of isoprene from formaldehyde and isobutene over phosphate catalysts[J]. *Appl Catal A*, 2012, **441/442** (17): 21–29.
- [10] Zhang Wen-zhong(张文忠), Ding Shi-xin(丁时鑫), Yin Yuan-qi(殷元骐). Study of isobutene and formaldehyde condensation in one step synthesis of isoprene on silica supported copper catalysts(二氧化硅担载铜系催化剂上异丁烯与甲醛缩合一步生成异戊二烯的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 1993, **7**(4): 261–268.
- [11] Dang Z, Gu J, Yu L, *et al.* Vapor-phase synthesis of isoprene from formaldehyde and isobutylene over $\text{CuSO}_4\text{-MO}_x/\text{SiO}_2$ catalysts[J]. *React Kinet Catal Lett*, 1991, **43**(2): 495–500.
- [12] Dang Zhong-yuan(党中远), Ding Shi-xin(丁时鑫). Investigation of the surface characteristics and catalytic activity of $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ catalysts for gas-phase condensation between formaldehyde and isobutylene into isoprene(异丁烯—甲醛气相缩合制异戊二烯 $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂表面特征和催化活性的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 1987, **1**(3): 146–152.
- [13] Zhu H, Zhang R, Wang Q, *et al.* Insighting into the effect of acid sites on the catalytic performance of HZSM-5 during the one-step preparation of isoprene by formaldehyde and isobutene[J]. *Catal Lett*, 2021, **2**(151): 435–444.
- [14] Ponomareva O A, Chistov D L, Kots P A, *et al.* Isoprene synthesis from formaldehyde and isobutylene in the presence of aluminum- and niobium-containing BEA catalysts[J]. *Petrol Chem*, 2020, **60**(8): 942–949.
- [15] Wang Hai-yong(王海永), Lu Hui(吕慧), Lin Chen(林晨), *et al.* Application of supported alkali catalysts in Prins reaction (负载碱催化剂在Prins反应中的应用)[J]. *J Chem Ind Eng(化工学报)*, 2015, **66**(10): 3911–3918.
- [16] Hattori H. Solid base catalysts: Generation of basic sites and application to organic synthesis[J]. *Appl Catal A*, 2001, **222**(1/2): 247–259.
- [17] Hattori H. Solid base catalysts: Fundamentals and their applications in organic reactions[J]. *Appl Catal A*, 2015, **504**: 103–109.
- [18] Wang Y M, Wu Z Y, Wei Y L, *et al.* In situ coating metal oxide on SBA-15 in one-pot synthesis[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2005, **84**(1/3): 127–136.
- [19] Wieland W S, Davis R J, Garces J M. Side-chain alkylation of toluene with methanol over alkali-exchanged zeolites X, Y, L, and β [J]. *J Catal*, 1998, **173**(2): 490–500.
- [20] Hathaway P E, Davis M E. Base catalysis by alkali-modified zeolites: II. Nature of the active site[J]. *J Catal*, 1989, **116**(1): 279–284.
- [21] Guan Xin-xin(关新新), Liu Ke-cheng(刘克成), Wu Guang-jun(武光军), *et al.* Nitridation of SAPO-34 molecular sieve and its application in methanol transform into olefins(SAPO-34分子筛的氮化及在甲醇制烯烃(MTO)中的应用)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2006, **20**(3): 270–272.
- [22] Wu G, Wang X, Yang Y, *et al.* Confirmation of NH species in the framework of nitrogen-incorporated ZSM-5 zeolite by experimental and theoretical studies[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2010, **127**(1/2): 25–31.
- [23] Liu Zhen-lin(刘振林), Meng Ming(孟明), Fu Yi-lu(伏羲路), *et al.* Structure of MoCo/Y, MoNi/Y nitrides catalysts and their activity for CH_4+CO_2 reforming reaction(MoCo/Y、MoNi/Y氮化物催化剂的结构和 CH_4+CO_2 重整反应性能)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2002, **16**(1): 25–30.
- [24] Zhang C, Xu Z, Wan K, *et al.* Synthesis, characterization and catalytic properties of nitrogen-incorporated ZSM-5 molecular sieves with bimodal pores[J]. *Appl Catal A*, 2004, **258**(1): 55–61.
- [25] Dogan F, Hammond K D, Tompsett G A, *et al.* Search-

- ing for microporous, strongly basic catalysts: experimental and calculated ^{29}Si NMR spectra of heavily nitrogen-doped Y zeolites[J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(31): 11062–11079.
- [26] Liu Yao(刘 瑶), Xu Lu-lu(徐禄禄), Zhang Wei-ping(张维萍). Formaldehyde and isobutene condensation via Prins reaction on HY zeolites treated with NH_3 (NH_3 处理的HY分子筛催化甲缩醛异丁烯Prins缩合反应)[J]. *Fine Chem*(精细化工), 2020, **37**(10): 2069–2075.
- [27] He Jin-wei(和进伟), Meng Xian-gang(孟宪岗), Li Seng(李 森), *et al.* Reasons to cause high concentration formaldehyde polymerize and countermeasures(高浓度甲醛发生聚合的原因及应对措施)[J]. *Contemp Chem Ind*(当代化工), 2012, **41**(4): 432–434.
- [28] Narasimharao K, Hartmann M, Thiel H H, *et al.* Novel solid basic catalysts by nitridation of zeolite beta at low temperature[J]. *Micropor Mesopor Mater*, 2006, **90**(1/3): 377–383.
- [29] Li Gui-xian(李贵贤), Sun Lie-dong(孙烈东), Ji Dong(季 东), *et al.* Study on the reaction of benzene and methanol to toluene by modified Beta molecular sieve (改性beta分子筛催化苯和甲醇制甲苯反应的研究)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2017, **31**(1): 74–81.
- [30] Gu Jian-feng(顾建峰), Yuan Zhong-yong(袁忠勇). Preparation of nitrogen-incorporated B-Beta zeolites and their catalytic performance for Knoevenagel condensation(含氮杂原子B-Beta分子筛的制备及其对Knoevenagel缩合反应的催化性能)[J]. *Ind Catal (工业催化)*, 2011, **19**(12): 43–48.
- [31] Wan K, Liu Q, Zhang C. Synthesis of highly ordered mesoporous silicon oxynitride with high nitrogen content[J]. *Chem Lett*, 2003, **32**(4): 362–363.
- [32] Zhao R R, Xu L L, Huang S J, *et al.* Highly selective production of renewable p-xylene from bio-based 2,5-dimethylfuran and ethylene over Al-modified H-Beta zeolites[J]. *Catal Sci Technol*, 2019, **9**(20): 5676–5685.
- [33] Liu Yan(刘 琰), Chen Yu-jing(陈玉晶), Li Chuang(李闯), *et al.* Seed-directed synthesis of zeolite Beta and its catalytic properties for hydrodeoxygenation of anisole (Beta分子筛晶种法合成及其加氢脱氧性能)[J]. *J Mol Catal(China)* (分子催化), 2019, **33**(2): 113–123.
- [34] Wu Guang-jun(武光军), Guan Nai-jia(关乃佳), Li Lan-dong(李兰冬). Recent development of nitrogen-incorporated molecular sieves (含氮分子筛的研究进展)[J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2012, **33**(1): 51–59.
- [35] Cao Li-yuan(曹丽媛), Liu Hao-wei(刘浩玮), Li Fei-jie(李飞杰), *et al.* Effects of high temperature nitriding on the physicochemical properties of H β zeolite (高温氮化对H β 分子筛物化性能的影响研究)[J]. *Chem React Eng Technol*(化学反应工程与工艺), 2020, **36**(3): 261–266.

Prins Reaction of Methylal and Isobutene Catalyzed by Nitridated Beta Zeolites under Continuous-flow Conditions

HU Xiao-chen, XU Lu-lu, LIU Shuo, ZHANG Wei-ping^{*}

(State Key Laboratory of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Isoprene is a very important C₅ commodity, with wide utilization in the synthesis of rubber, thermoplastic polymers, and fine chemicals. The production of isoprene directly via Prins reaction of formaldehyde and isobutene in a fixed-bed reactor has received increasing attention from academia and industry owing to its simple process, low energy consumption. The balance of basicity and acidity drives for the high selectivity of isoprene. Nitrogen-containing zeolites have both basic sites and acidic sites, and their amounts and strength can be tuned feasibly. In this article, methylal was used to produce formaldehyde in-situ, followed by Prins condensation between formaldehyde and isobutene to isoprenol, and final conversion to isoprene on nitridated Beta zeolites under continuous flow conditions. XRD, N₂ adsorption/desorption, elemental analysis, ²⁹Si MAS NMR, NH₃-TPD, CO₂-TPD and TG techniques were used to characterize the structure, acidity, basicity and the coke content of the nitridated Beta zeolites. Nitridated Beta zeolite obtained from the ammonia-form precursor shows a high isoprene yield of 85% at a methylal conversion of 99% under the optimized conditions of 2 MPa, 320 °C, isobutene/methylal molar ratio of 7 and methylal aqueous solution concentration of 35%. NH₃-TPD and CO₂-TPD characterizations indicate that a small amount of acid sites and a sufficient amount of middle-strong and strong strength basic sites are beneficial for the methylal conversion and isoprene selectivity. In addition, the coke amount over the spent nitridated Beta zeolites decreases significantly due to their less acid sites. In addition, it also shows good regeneration capability, with isoprene yield remaining as high as 75% after six successive regeneration cycles. The variation of basicity and acidity caused by the weakening of Si—N species in regenerated catalyst accounts for the decline of reaction performances after regeneration.

Key words: nitridated beta zeolite; Prins reaction; isoprene; basicity; acidity