

文章编号: 1006-9941(2006)04-0248-04

## 改性分子筛催化异构化合成金刚烷的研究

郭建维<sup>1</sup>, 刘 卅<sup>2</sup>, 谭镜明<sup>1</sup>, 李龙焕<sup>1</sup>, 黄宝华<sup>1</sup>, 崔亦华<sup>1</sup>, 易国斌<sup>1</sup>

(1. 广东工业大学轻工化工学院, 广东 广州 510006;

2. 华南理工大学材料学院, 广东 广州 510640)

**摘要:**以桥式四氢双环戊二烯(endo-TCD)为反应物,表面负载固体超强酸  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  的 REY, USY, Si-MCM-41 等分子筛为异构化反应催化剂,采用间歇反应方式合成了金刚烷。分子筛表面负载  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  有助于提高金刚烷收率。采用 SZ/REY 催化剂考察了反应温度、氢压、 $ZrO_2$  负载量等因素对 endo-TCD 异构化反应及产物分布的影响。在催化剂为 SZ(20%)/REY, 催化剂/反应物(m/m) = 0.625, 反应温度 250 °C, 氢压 1.5 MPa 的条件下反应 3 h, 得到了收率为 22.77% 的金刚烷, 挂式四氢双环戊二烯(exo-TCD)和金刚烷总选择性高达 95%。

**关键词:** 物理化学; 金刚烷; 合成; 分子筛; 异构化

**中图分类号:** O643

**文献标识码:** A

### 1 引言

金刚烷(Adamantane, 简称 ADH)学名为三环[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]癸烷,是一种周正对称、高度稳定的笼状烃,其基本碳素骨架结构类似于金刚石的晶格单元。金刚烷在室温下呈无色针状晶体,具有密度大( $1.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )、热值高(燃烧热为  $(-6033 \pm 3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )等特点,国外学者预言:金刚烷化学有可能改变高密度、高能量燃料的生产方法,金刚烷系化合物可能成为航空航天及军事领域的新型化学推进剂<sup>[1]</sup>。目前工业上采用的三氯化铝催化 endo-TCD 异构化制备金刚烷<sup>[2,3]</sup>存在三氯化铝催化剂用量大、腐蚀性强、环境污染严重、催化剂不能再生使用等固有缺陷。随着人类环境保护意识的增强,研究开发金刚烷的清洁生产具有重要意义,其中沸石分子筛催化异构化被认为是最有工业化前景的新路线<sup>[4-6]</sup>。作者曾采用表面负载 Pt, Re, Ni 等过渡金属的 REY、USY、REUSY 等分子筛催化剂合成了收率为 20% ~ 30% 的金刚烷<sup>[7,8]</sup>,并发现催化剂表面高强度的酸性中心有利于 endo-TCD 向生成金刚烷的方向转化。本实验研究了表面负载固体超强酸  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  (简称为 SZ) 的 REY、USY、Si-MCM-41 等分子筛催化剂合成金刚烷的性能。

### 2 实验方法

#### 2.1 催化剂制备方法

所用 REY、USY 分子筛为兰州石化催化剂公司生产, Si-MCM-41 分子筛参考文献[9]方法合成,采用 XRD、BET 比表面测试等方法表征其介孔结构。

按设定配比将分子筛在一定浓度的  $Zr(NO_3)_4$  溶液中浸渍 24 h, 然后经干燥(110 °C, 4 h)、焙烧(300 °C 空气中 3 h), 得到的固体粉末在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的硫酸铵溶液中浸渍 24 h, 再经过滤、干燥(110 °C, 2 h)后, 在 650 °C 空气中焙烧 3 h。

#### 2.2 异构化反应

将上述得到的  $ZrO_2-SO_4^{2-}$ /REY 催化剂与反应物 endo-TCD 依次加入到一个体积为 100 mL 的不锈钢高压釜中, 首先用  $N_2$  置换釜内空气, 然后再用  $H_2$  置换釜内的  $N_2$ , 升温到设定温度, 开动搅拌。反应结束后, 冷却到室温, 排走釜内气体, 加入 20 mL 环己烷作为溶剂, 过滤除去催化剂, 滤液采用气相色谱分析。

合成反应装置如图 1 所示。

#### 2.3 分析方法

采用 GC900A 型气相色谱仪进行反应产物分析, 各主要组分定性采用与标样保留时间对照的方法确定, 采用内标法(内标物为丙烯酸丁酯)进行定量。色谱柱 OV101 毛细管柱(长 50 m, 内径 0.22 mm), 氢火焰离子化检测器(FID), 柱温、气化室、检测器温度分别为 130, 200, 215 °C, 载气( $N_2$ )压力  $2.0 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 进样量  $1.0 \mu\text{L}$ 。图 2 为典型的反应产物色谱图。

收稿日期: 2006-03-13; 修回日期: 2006-04-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(20026005), 广东省科技计划项目(2005B10301008), 广东省基金团队项目(425301)

作者简介: 郭建维(1968-), 男, 博士, 教授, 主要从事精细石油化工、多相催化等领域的研究开发工作, 获广东省科技进步奖 5 项, 省级鉴定成果 9 项, 国家发明专利 6 项。e-mail: doctorgjw@163.com

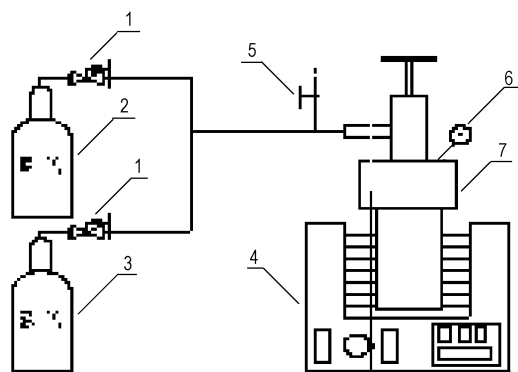


图1 金刚烷合成反应装置图

- 1—减压阀, 2—氮气钢瓶, 3—氢气钢瓶,  
4—磁力恒温加热搅拌器, 5—排空阀,  
6—压力表, 7—不锈钢高压釜

Fig. 1 Apparatus for synthesis of adamantane

- 1—pressure reducing valve, 2—nitrogen steel cylinder,  
3—hydrogen steel cylinder, 4—heat-up magnetic agitator,  
5—emptying valve, 6—pressure meter,  
7—stainless steel autoclave

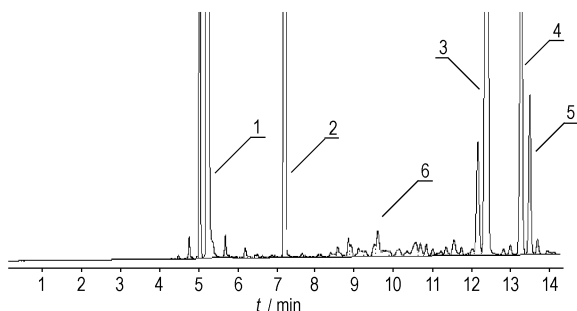


图2 反应物系的典型气相色谱图

- 1—环己烷(溶剂), 2—acrylate,  
3—挂式四氢双环戊二烯(中间产物), 4—金刚烷(目标产物),  
5—桥式四氢双环戊二烯(反应物), 6—氢化开环产物

Fig. 2 Typical gas phase chromatogram of reaction mixture

- 1—cyclohexane, 2—butyl acrylate,  
3—exo-tetrahydrodicyclopentadiene, 4—adamantane,  
5—endo-tetrahydrodicyclopentadiene,  
6—hydrocracking by-products

### 3 结果与讨论

#### 3.1 反应温度的影响

以SZ(10%)/REY为催化剂,在反应氢压为1.5 MPa,催化剂质量/反应物质量=0.625,反应时间为3 h的条件下,分别考察了不同反应温度对催化异构化反应的影响。

表1 温度对反应活性及产物分布的影响

Table 1 Effects of temperature on reaction activity and product distribution

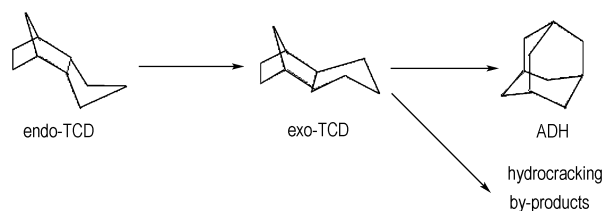
reaction temperature/°C	X /%	$Y_{ADH}$ /%	$S_{ADH}$ /%	$Y_{exo}$ /%	$S_{(ADH+exo)}$ /%
210	53.33	3.55	6.66	47.08	94.94
230	49.86	3.92	7.86	43.73	95.56
240	86.74	7.93	9.15	72.92	93.21
250	91.75	11.95	13.02	75.49	95.30
260	89.62	10.08	11.25	74.40	94.27
270	93.26	9.03	9.68	32.24	44.25
290	95.65	5.33	5.57	20.16	26.65

Note: X, Conversion of endo-TCD;  $Y_{ADH}$ , Yield of ADH;  $Y_{exo}$ , Yield of exo-TCD;  $S_{ADH}$ , Selectivity of ADH;  $S_{(ADH+exo)}$ , Total selectivity of ADH and exo-TCD.

由表1可以看出,当反应温度在240 °C以上时,催化剂具有较高活性,endo-TCD转化率(X)较高。反应温度在250 °C时金刚烷收率( $Y_{ADH}$ )和选择性( $S_{ADH}$ )最高,这与作者前期采用REY、Pt-Re-Co/REUSY等分子筛催化剂的温度优化结果类似<sup>[7]</sup>。当反应温度高于270 °C时,裂化开环副产物生成量显著增大,金刚烷收率、异构化总收率降低。高温有利于开环裂化反应这一结果表明:开环裂化反应活化能高于异构化反应活化能,控制反应温度在240~260 °C有利于提高金刚烷收率和异构化总选择性( $S_{(ADH+exo)}$ )。在上述条件下,endo-TCD除部分转化为金刚烷之外,大部分转化为其另一种异构体exo-TCD(无色液体),exo-TCD是一种液体高能燃料,是高密度烃JP-10的主要成分。采用本催化体系可以同时合成固(金刚烷)、液(exo-TCD)两种高能化合物。

#### 3.2 反应氢气压力的影响

在金刚烷合成过程中,生成的焦油往往覆盖在催化剂表面或与催化剂(如三氯化铝)形成重质络合物,从而导致催化剂失活。为了减少或消除焦油的生成,一般采用在一定压力的氢气气氛中进行异构化反应。以SZ(10%)/REY作为催化剂,考察了氢气压力对反应及产物分布的影响。



由反应物 endo-TCD 催化反应历程可知, endo-TCD 首先异构化为其挂式异构体 exo-TCD, 然后再异构化为金刚烷 ADH 或开环裂化为多种小分子不饱和烃(图2气相色谱图中至少出现十多种未知裂化开环产物)。由 endo-TCD 到 exo-TCD 再到 ADH 这两步异构化反应前后体积不发生不变, 因此, 从化学平衡的角度, 体系压力变化对异构化反应没有直接影响。但由于这是一个复杂反应体系, exo-TCD 除了可异构化为 ADH 之外, 还伴有开环裂化副反应的发生, 由于这一反应属于体积增大的反应, 体系压力增大对该反应有抑制作用。因此, 从整个反应体系来看, 增大压力, 有助于抑制开环裂化副反应, 间接提高异构化总选择性。由表2可以看出, 在一定氢气压力下, 开环裂化副产物的生成量较少, 异构化总选择性很高。氢气压力对 endo-TCD 及金刚烷收率有一定影响。氢压 ( $p_{H_2}$ ) 在 1.5 MPa 时, 金刚烷收率、选择性较高。

表2 氢压对反应活性及产物分布的影响

Table 2 Effects of hydrogen pressure on reaction activity and product distribution

$p_{H_2}$ /MPa	$X$ /%	$Y_{ADH}$ /%	$S_{ADH}$ /%	$Y_{exo}$ /%	$S_{(ADH+exo)}$ /%
1.0	82.35	4.85	5.89	74.25	96.06
1.5	91.75	11.95	13.02	75.49	95.30
2.0	85.92	7.62	8.86	72.37	93.09
2.5	85.74	5.90	6.88	74.31	93.55

Note: catalyst: SZ(10%)/REY, catalyst(m)/reactants(m) = 0.625,  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 3\text{ h}$ .

### 3.3 ZrO<sub>2</sub> 负载量的影响

固定其它条件不变, 考察了 ZrO<sub>2</sub> 负载量对反应转化率及产物分布的影响(见表3)。在 0% ~ 20% 的 ZrO<sub>2</sub> 负载量范围内, 随着负载量增大, 金刚烷收率和选择性都增大, 而非负载型的 REY 分子筛和固体超强酸 ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 尽管都有较高催化活性, 但生成金刚烷的收率不高, 这源于 REY 分子筛表面强酸中心数目少, 而固体超强酸 ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 分散度低、比表面积小。因此, 将超强酸性的 ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 负载在比表面积大、热稳定性高的 REY 分子筛表面可以充分结合两种催化剂的优点, 得到预期结果。但 ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 负载量不宜太大, 负载过多的 ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 会导致分子筛孔径减小 (REY 分子筛平均孔径为 8 ~ 9 Å, 金刚烷分子直径为 7.4 Å), 当平均孔径降低到金刚烷分子直径以下时,

分子筛催化剂的择形催化效应会导致金刚烷收率显著降低。

表3 ZrO<sub>2</sub> 负载量对反应活性及产物分布的影响Table 3 Effects of ZrO<sub>2</sub> loading on reaction activity and product distribution

catalyst	$X$ /%	$Y_{ADH}$ /%	$S_{ADH}$ /%	$Y_{exo}$ /%	$S_{(ADH+exo)}$ /%
REY	94.81	5.24	5.53	54.81	63.34
SZ(5%)/REY	94.56	7.26	7.67	74.81	86.79
SZ(10%)/REY	91.75	11.95	13.02	75.49	95.30
SZ(15%)/REY	90.83	17.33	19.08	58.10	83.05
SZ(20%)/REY	88.56	22.77	25.71	60.38	93.89
SZ(100%)	89.03	5.27	5.92	73.15	88.09

Note: catalyst(m)/reactants(m) = 0.625,  $T = 250\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p_{H_2} = 1.5\text{ MPa}$ ,  $t = 3\text{ h}$ , the same as Table 4.

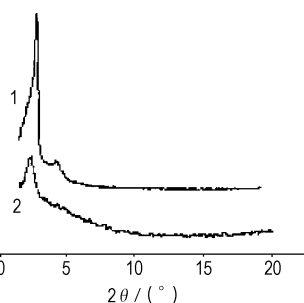
### 3.4 不同分子筛催化剂的催化异构化性能比较

对不同类型的微孔、介孔分子筛及其表面负载固体超强酸 SZ 后的催化剂进行了评价(见表4)。可以看出, REY, USY 两种微孔分子筛催化异构化活性很高, 但不含稀土的 USY 分子筛异构化总选择性明显高于 REY, 表明 REY 分子筛导致的催化裂化副反应较强。全硅介孔分子筛 Si-MCM-41 活性很低, 表明这种分子筛仅具有较弱的表面酸性中心。REY, USY、Si-MCM-41 分子筛表面负载固体超强酸 SZ 后, 金刚烷收率及选择性均有不同程度提高。由 XRD 谱图(见图3)可以看出, 负载 10% SZ 后, Si-MCM-41 介孔分子筛的特征衍射峰强度降低, 比表面测定结果表明 Si-MCM-41 介孔分子筛 BET 比表面积由负载前的  $866\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  降低到负载后的  $723\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 表明表面负载导致介孔分子筛有序度、比表面积降低, 因此, SZ 负载量应有一定限度。

表4 不同分子筛的催化异构化性能

Table 4 Comparison of catalytic isomerizing performance of various molecular sieves

catalyst	$X$ /%	$Y_{ADH}$ /%	$S_{ADH}$ /%	$Y_{exo}$ /%	$S_{(ADH+exo)}$ /%
REY	94.81	5.24	5.53	54.81	63.34
USY	92.36	8.45	9.15	80.39	96.20
Si-MCM-41	1.73	0.01	0.83	0.49	28.38
SZ(10%)/REY	91.75	11.95	13.02	75.49	95.30
SZ(10%)/USY	86.56	13.44	15.53	72.10	98.82
SZ(10%)/Si-MCM-41	89.08	12.96	14.55	62.40	84.60



1—Si-MCM-41, 2—SZ(10%)/Si-MCM-41

图3 Si-MCM-41及SZ(10%)/MCM-41的XRD谱图

Fig.3 XRD spectra of Si-MCM-41 and SZ(10%)/Si-MCM-41

#### 4 结论

(1) 分子筛催化体系中, 反应物 *endo*-TCD 除部分转化为金刚烷之外, 大部分转化为另一种异构体 *exo*-TCD (无色液体), 另外还有少量开环裂化副产物生成。

(2) 强酸性的微孔分子筛 REY、USY 对 *endo*-TCD 具有高异构化催化活性, 弱酸性 Si-MCM-41 分子筛活性较低。在 REY、USY、Si-MCM-41 分子筛表面负载固体超强酸  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  后, 金刚烷收率或选择性有不同程度提高。

(3) 以  $ZrO_2-SO_4^{2-}$ /REY 分子筛为催化剂, 在  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  负载量为 20%, 催化剂质量/反应物质量 = 0.625, 反应温度为 250 °C, 氢压为 1.5 MPa, 时间为 3 h 条件下, 合成了收率为 22.77% 的金刚烷。*exo*-TCD 和金刚烷总选择性达 95% 左右。

### Synthesis of Adamantane with the Modified Molecular Sieves Catalysts

GUO Jian-wei<sup>1</sup>, LIU Sa<sup>2</sup>, TAN Jing-ming<sup>1</sup>, LI Long-huan<sup>1</sup>,

HUANG Bao-hua<sup>1</sup>, CUI Yi-hua<sup>1</sup>, YI Guo-bin<sup>1</sup>

(1. Faculty of Chemical Engineering & Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China;

2. College of Materials Science & Engineering, Southchina University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Adamantane was synthesized by the batch reactor system in the presence of hydrogen using *endo*-tetrahydrodicyclopentadiene (*endo*-TCD) as reactant, solid super-acid  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  (SZ) loaded REY, USY, Si-MCM-41 molecular sieves as isomerizing catalysts. Loading  $ZrO_2-SO_4^{2-}$  on surface of molecular sieve was helpful to increase the yield of adamantane. The effects of reaction temperature, hydrogen pressure, the content of the surface loaded  $ZrO_2$  and the types of molecular sieves on synthesis of adamantane were investigated respectively. The results show that higher temperature (> 270 °C) will increase the yield of hydrocracking by-products which led to the decrease of adamantane yield. The highest yield of adamantane (22.77%) was obtained by using SZ(20%)/REY as isomerizing catalyst under the following conditions: catalyst/reactant (*m/m*) is 0.625, reaction temperature is 250 °C, hydrogen pressure is 1.5 MPa, reaction time is 3 h. The total selectivity of adamantane and *exo*-TCD was as high as 95%.

**Key words:** physical chemistry; adamantane; synthesis; molecular sieve; isomerization

#### 参考文献:

- [1] 李同信, 王雪梅. 金刚烷的制备和应用的进展[J]. 石油化工, 1992, 21(1): 55-62.
- [2] LI Tong-xin, WANG Xue-mei. Progress in preparation and application of adamantane[J]. *Petrochemical Technology*, 1992, 21(1): 55-62.
- [3] Bahrij E I. Advances in the chemistry of adamantane[J]. *Nuftekhimiya*, 1995, 353: 214-218.
- [4] Schleyer P V R. Cage Hydrocarbon[M]. New York: Wiley & Sone Publication, 1990.
- [5] Honna K. Rearrangement of adamantane by transitional metal-loading zeolites[J]. *Chemical Letter*, 1986, (3): 315-318.
- [6] Markéta Mavřátílová, Karel Sporka. Synthesis of adamantane on commercially available zeolite catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 203: 127-132.
- [7] 本名幸作, 饭田博. テトラヒドロペンタジエンのアダマンタンへの位反応における金属担持 REYゼオライト触媒の活性と選択性[J]. 日本化学会志, 1986, (10): 1292-1297.
- [8] 郭建维, 崔英德, 米镇涛, 等. 双环戊二烯加氢异构化合成金刚烷[J]. 催化学报, 2001, 22(3): 271-274.
- [9] GUO Jian-wei, CUI Ying-de, MI Zhen-tao, et al. Synthesis of adamantane by hydrogenation and isomerization of dicyclopentadiene [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2001, 22(3): 271-274.
- [10] 郭建维, 米镇涛. 沸石催化合成金刚烷[J]. 石油化工, 1998, 27(1): 34-37.
- [11] GUO Jian-wei, MI Zhen-tao. Synthesis of adamantane catalyzed by zeolites[J]. *Petrochemical Technology*, 1998, 27(1): 34-37.
- [12] ZHANG Wen-zhong, Micheal Froba, WANG Jia-liang, et al. Mesoporous titanasilicate molecular sieves prepared at ambient temperature by electrostatic ( $S^+I^-$ ,  $S^+X^-I^+$ ) and neutral ( $S^0I^0$ ) assembly pathways[J]. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 9164-9171.