

研究报道

文章编号: 1001-8719(2001)04-0071-06

苯胺在 H β 分子筛上的甲基化反应李国^{*}, 关乃佳, 刘述全, 张怀彬

(南开大学 化学系, 天津 300071)

摘要: 考察了不同温度水蒸气处理的 H β 分子筛在苯胺甲基化反应中的催化性能, 及其在不同反应温度、不同进料空速下的变化。结果表明, 在苯胺甲基化过程中, 催化剂酸性起了重要作用, N-甲基化反应所需的催化活性中心为较弱的酸性中心, C-甲基化反应所需的催化活性中心为较强的酸性中心。较高的反应温度有利于 C-甲基化产物的生成, 较低的反应温度有利于 N-甲基化产物的选择性。

关键词: H β 分子筛; 苯胺; N-甲基化; C-甲基化; 水蒸气处理

中图分类号: TE 624.9 **文献标识码:** A

N-烷基苯胺作为重要的工业中间体, 在染料、塑料、医药、农药等方面具有广泛的用途。早期是在高温高压下以醇铝或浓硫酸为催化剂生产 N-烷基苯胺, 存在腐蚀设备、操作费用高、污染环境等问题^[1-3]。后来改用无定型氧化铝为催化剂, 但选择性不佳、寿命短^[4]。沸石催化剂具有分子级的规整的孔结构和大的比表面积, 且含有可交换的阳离子, 可以通过许多物理及化学手段进行修饰, 使孔大小及表面性质适应不同反应的要求。因此, 近年来, 化学工作者对苯胺在沸石催化剂上的烷基化反应进行了研究。

气相苯胺甲基化反应采用的分子筛主要有: X、Y、Cu-Y、ZSM-5、APO-11、APO-5、MAPO-11、MAPO-5 和 SAPO-11^[5-7] 等。其中某些沸石催化剂与 Al₂O₃ 等固体酸比较, 在苯胺甲基化反应中具有更高的活性和选择性, 但无法避免生成物中存在大量的 C-甲基产物。

鉴于 β 分子筛在许多反应中显示出优良的催化性能, 而有关 β 分子筛上进行苯胺(Aniline)N-烷基化的研究报导很少, 更没有系统的研究。笔者结合南开大学催化剂厂 β 分子筛催化剂的开发, 研究了苯胺-甲醇在 H β 分子筛上的烷基化反应, 并将实验结果与 H β 分子筛的 XRD、NH₃-TPD、²⁷Al MAS NMR 等表征数据关联, 探讨了沸石的表面酸性与催化性能的关系。同时还考察了反应温度和空速(MHSV)对反应的影响。

1 实验部分

1.1 原料

苯胺为化学纯试剂; 甲醇为分析纯试剂; Na β 分子筛由南开大学催化剂厂合成。

1.2 催化剂的制备

Na β 成型后粉碎, 筛取 12~20 目颗粒。用 1 mol/l NH₄Cl 溶液分 5 次交换至 Na 含量低于 0.02%, 烘干, 于 550 °C 下灼烧 4 h 得到 H β 分子筛。将 H β 分子筛再于不同温度下进行水蒸气处理, 得到 W1~W5 系列催化剂。

1.3 反应条件

苯胺甲基化反应在连续流动固定床反应器中进行。反应器为内径 14 mm, 长 700 mm 的不锈钢管, 外衬加热丝, 恒温区长度 80 mm。苯胺与甲醇按 $n(\text{Aniline}) : n(\text{Methanol}) = 1 : 3$ 混合后, 通过往复式无脉冲泵进入反应器。催化剂装填量 10 g, 反应温度 240 ~ 330 °C, MHSV 0.5 ~ 3.0 h⁻¹, 反应 7 h。反应第 6 ~ 7 h 的流出物为分析样品。

1.4 产物分析

采用 SP-502 型气相色谱仪分析原料及产物的组成, FID 检测器, 石英毛细管柱长 30 m, 内径 0.22 mm, 涂以 5% 的苯基二甲基聚硅烷, 膜厚 0.25 μm。汽化室温度 240 °C, 柱温 110 °C, 载气流速 45 ml/min, 进样量 0.08 μl。内标法定量, 内标物为苯甲醇。

$$\text{原料转化率} = \left(1 - \frac{\text{流出物中苯胺质量}}{\text{原料中苯胺质量}} \right) \times 100\%$$

$$\text{产物选择性} = \frac{\text{流出物中产物的物质的量}}{\text{反应了苯胺物质的量}} \times 100\%$$

1.5 催化剂的表征

采用 D/max-2500 (日本理学) X 射线粉末衍射仪测定催化剂的物相和结晶度; 采用 Varian UNITY-plus 400 型固体核磁共振仪测定催化剂骨架铝和非骨架铝的比例; 采用南开大学催化剂厂的 TPD 装置测定催化剂的表面酸性。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构和酸性

Hβ 分子筛经不同温度水蒸气处理, 其 XRD 数据列于表 1。从表 1 可以看出, 随着水蒸气处理温度的升高, Hβ 催化剂在 $2\theta = 22.4$ 处的特征衍射峰的相对强度逐步减弱, 说明样品的结晶度逐步降低。

图 1 为经过不同温度水蒸气处理的 Hβ 分子筛的 ²⁷Al MAS NMR 固体核磁共振谱图。从图 1 可以看出, 未经过水蒸气处理的 Hβ 分子筛在化学位移 53 附近有非常强的四配位骨架铝特征峰, 0 附近表征非骨架铝的特征峰较弱。经过水蒸气处理的 Hβ 分子筛由于骨架脱铝, 四配位骨架铝特征峰明显降低, 而表征非骨架铝的特征峰有所增强, 并且在 30 ~ 40 处出现了新的吸收峰, Samoson^[8] 将之归属为高度扭曲的非骨架铝氧物种。从图 1 还可以看出, 随着水蒸气处理温度的提高, 53 附近的峰与 0 附近的峰强度之比显著减小, 说明水蒸气处理温度越高, 骨架铝的脱除越多。

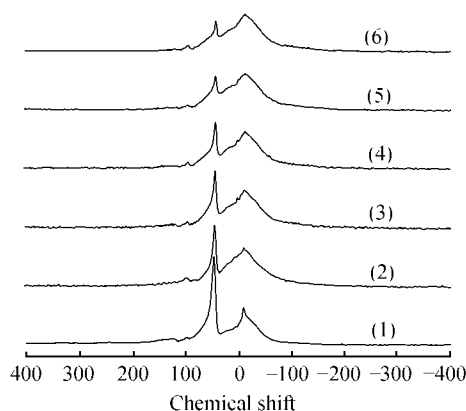


图 1 不同温度水蒸气处理的 Hβ 分子筛的 ²⁷Al MAS NMR 谱图

Fig. 1 ²⁷Al MAS NMR profile of steam-treated Hβ at different temperatures

表 1 不同温度水蒸气处理的 Hβ 分子筛的 XRD 谱 $2\theta = 22.4$ 的峰强度

Table 1 XRD data ($2\theta = 22.4^\circ$) of steam-treated Hβ at different temperatures

Sample	Temperature of stream/°C	Intensity
W 0	No treatment	3390
W 1	550	3448
W 2	600	3245
W 3	650	3190
W 4	700	3030
W 5	750	2909

图 2 为经过不同温度水蒸气处理的 Hβ 分子筛的 NH₃-TPD 结果。从图 2 可以看出, 随着水蒸气处理温度的升高, 氨脱附峰面积逐步减小, 表征强酸中心的峰逐步右移, 说明温度越高, 催化剂表面的酸

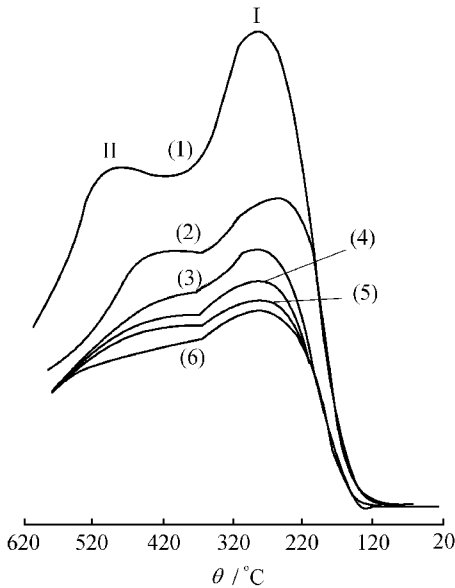


图2 不同温度水蒸气处理的 H β 分子筛的 NH $_3$ -TPD 谱图

Fig. 2 NH $_3$ -TPD profile of steam-treated H β at different temperatures

(1) W0; (2) W1; (3) W2; (4) W3; (5) W4; (6) W5

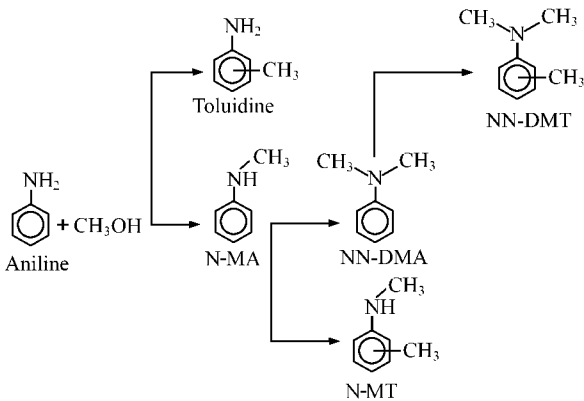


图3 苯胺和甲醇的烷基化反应

Fig. 3 The alkylation reactions of aniline with methanol

量越少, 酸强度也就越弱, 即骨架铝的脱除对 H β 分子筛的酸性质有明显影响。

2.2 不同温度下水蒸气处理的 H β 分子筛的催化性能比较

苯胺与甲醇烷基化反应主要生成 N-甲基化和 C-甲基化产物, 包括 N-甲基苯胺(N-MA)、C-甲基苯胺(Toluidine)、N,N-二甲基苯胺(NN-DMA)、C,N-二甲基苯胺(N-MT)和 C,N,N-三甲基苯胺(NN-DMT)^[6]。反应过程见图 3。

考察了 W1 ~ W5 5 种催化剂在反应温度 300、MHSV 1.0 h $^{-1}$ 、 $n(\text{Aniline})/n(\text{Methanol}) = 1/3$ 的条件下的催化性能。

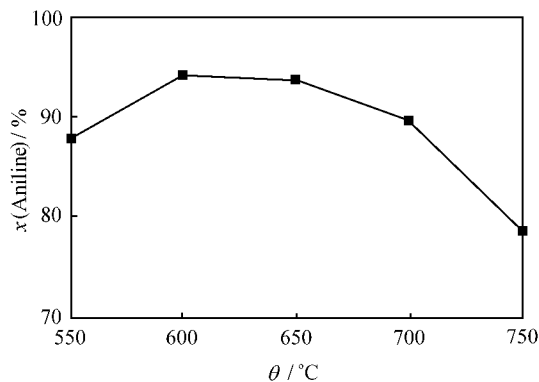
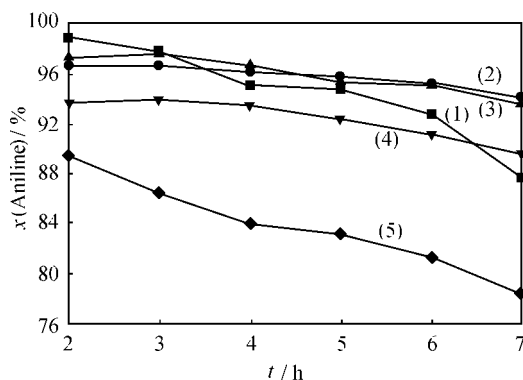
图 4 为水蒸气处理温度对 H β 分子筛催化活性的影响。从图 4 可以看出, 低于 600, H β 分子筛催化活性随水蒸气处理温度升高而上升; 600 时催化活性达到最高值; 高于 600, H β 分子筛催化活性随水蒸气处理温度的升高而下降。这是因为, 经 550 水蒸气处理的 H β 分子筛的酸性较强, 某些产物容易在催化剂表面聚合结焦, 沉积在分子筛活性中心上, 堵塞了分子筛孔道, 导致催化剂活性较快地下降(见图 5)。600 水蒸气处理后的 H β 分子筛的表面酸性比较有利于苯胺甲基化反应的顺利进行, 所以催化活性最高。650 以上, 由于骨架铝的脱除随处理温度的提高而增加^[7], 表面活性中心逐步减少, 导致 H β 分子筛催化活性随水蒸气处理温度升高而下降。

苯胺甲基化反应有多个取向(见图 3), 而且各步反应所需活性中心的酸强度不完全相同, 所以随着 H β 分子筛水蒸气处理温度的升高, 各产物的选择性的变化也各不相同。图 6 为 H β 分子筛上的几种反应产物的选择性随不同温度水蒸气处理的变化。从图 6 可以看出, N-甲基化产物(如 N-MA、NN-DMA)的选择性随水蒸气处理温度的升高而上升, C-甲基化产物(如 Toluidine、N-MT、NN-DMT)的选择性随水蒸气处理温度的升高而下降。与焙烧温度和表面酸性的关系相关联来看, N-甲基化反应所需的催化活性

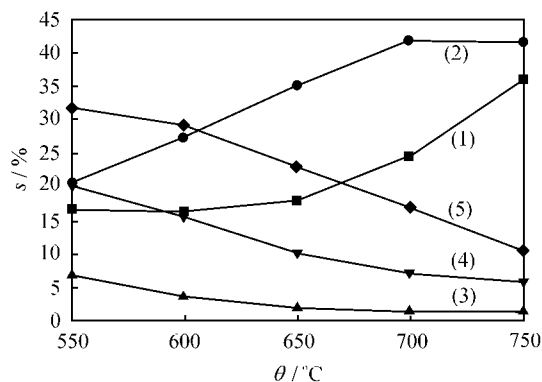
中心为较弱的酸性中心, 而 C-甲基化反应所需的催化活性中心则为较强的酸性中心。所以说, 较高的水蒸气处理温度有利于 N-甲基化反应的进行, 较低的水蒸气处理温度有利于 C-甲基化反应的进行。

2.3 不同反应温度和不同进料空速下 H β 分子筛催化性能

采用 W3 样品, 在 MHSV 1.0 h $^{-1}$ 、 $n(\text{Aniline})/n(\text{Methanol}) = 1/3$ 的条件下, 考察了反应温度的变化对 H β 分子筛催化性能的影响, 结果见图 7、8。从图 7 可以看出, 随着反应温度的升高, W3 的催化活性呈上升趋势。反应温度的升高将有利于 Hoffmann-Martius 重排反应的进行^[9], 使得 C-甲基化产物增多。从图 8 可以看出, 随着反应温度的升高, N-甲基化产物(如 N-MA、NN-DMA)的选择性下降, C-甲

图 4 不同温度水蒸气处理的 H β 分子筛的催化活性Fig. 4 Catalytic activity of steam treated H β at different temperatures图 5 不同温度水蒸气处理的 H β 分子筛的催化活性随反应时间的变化Fig. 5 Changes of catalytic activity of steam-treated H β at different temperatures with reaction time (t)

$T/$: (1) 550; (2) 600; (3) 650; (4) 700; (5) 750

图 6 不同温度水蒸气处理的 H β 分子筛上反应产物的选择性 (s)Fig. 6 Catalytic selectivity of products on steam-treated H β at different temperatures

(1) N-MA; (2) NN-DMA; (3) Toluidine;
(4) N-MT; (5) NN-DMT

基化产物(如 Toluidine、N-MT、NN-DMT)的选择性上升。因此,在 240~340 范围内,反应温度越高越有利于 C-甲基化反应的进行,反应温度越低越有利于 N-甲基化反应的进行。其中,对 NN-DMA 来说,它的选择性在 270 达到最大值,因此,270 是生成 NN-DMA 的最佳反应温度。

同样地,采用 W3 样品,在反应温度 300、 $n(\text{Aniline})/n(\text{Methanol})=1/3$ 的条件下,考察了 MHSV 的影响,结果见图 9、10。从图 9 可以看出,随着 MHSV 的加大,苯胺的转化率有所降低,这是由于空速加大使接触时间缩短的缘故。从图 10 可以看出,随 MHSV 的加大, N-甲基化产物(如 N-MA、NN-DMA)的选择性上升, C-甲基化产物(如 Toluidine、N-MT、NN-DMT)的选择性下降。所以, MHSV 在 0.5~3.0 h⁻¹ 的范围内,较大的 MHSV 有利于 N-

MA 选择性的提高,较小的 MHSV 有利于多甲基化产物的生成; MHSV 越大越有利于 N-甲基化反应的进行, MHSV 越小越有利于 C-甲基化反应的进行。这与苯胺乙基化反应中出现的大的 MHSV (19.8 h⁻¹) 可得选择性 100% 的 N-乙基化产物(N-EA、NN-DEA) 的现象一致^[10]。

此外,从 C-甲基化产物分布来看,在所考察的反应条件下, NN-DMT 含量最多, Toluidine 含量最少, N-MT 的含量居中。这是由于 NN-DMA、N-MA 及苯胺各自进行 C-甲基化的难易程度不同所造成。众所周知,甲基的供电子性比氢原子强,所以 N, N-二甲基氨基的供电子性比 N-甲基氨基强,比氨基更强。因此, NN-DMA 进行苯环亲电子取代时,比 N-MA 更容易反应,而苯胺的 C-烷基化的选择性比 NN-DMA、N-MA 都小得多。

3 结 论

苯胺甲基化反应的催化活性中心为分子筛的酸性中心,其中 N-甲基化反应所需的催化活性中心为较弱的酸性中心, C-甲基化反应则需较强的酸性中心。对 H β 分子筛,较高的水蒸气处理温度有利于 N-甲

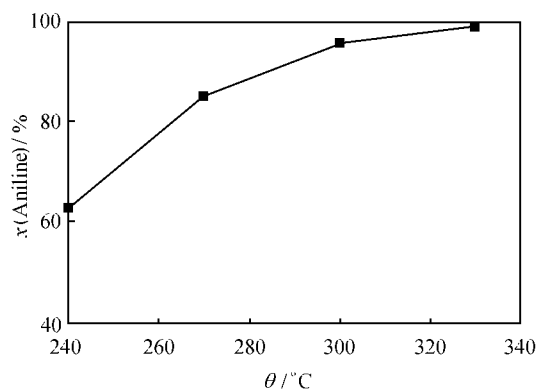


图 7 不同反应温度下 W3 样品的催化活性

Fig. 7 Catalytic activity of W3 at different reaction temperatures

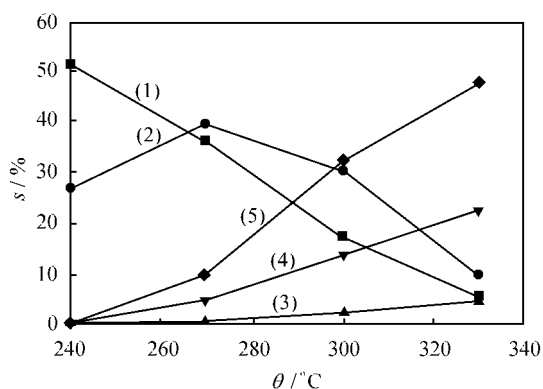


图 8 不同反应温度下 W3 样品的反应产物选择性

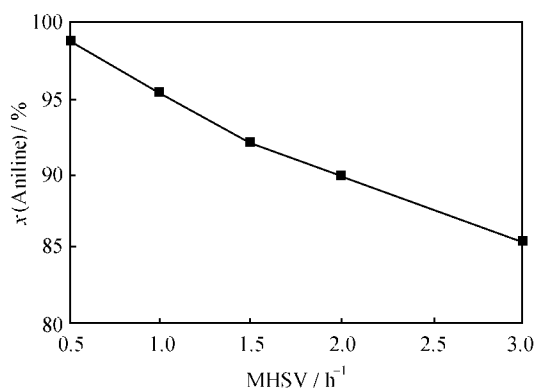
Fig. 8 Product selectivity (s) of W3 at different reaction temperatures
(1) N-MA; (2) NN-DMA; (3) Toluidine;
(4) N-MT; (5) NN-DMT

图 9 空速对苯胺转化率的影响

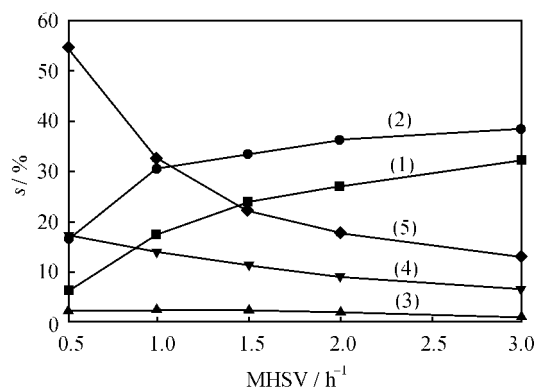
Fig. 9 Effect of MHSV on conversion of aniline(x)

图 10 空速对甲基化产物选择性的影响

Fig. 10 Effect of MHSV on selectivity of products(s)(1) N-MA; (2) NN-DMA; (3) Toluidine;
(4) N-MT; (5) NN-DMT

基化反应的进行, 较低的水蒸气处理温度有利于 C-甲基化反应的进行。在 240~340 的反应温度范围内, 温度越高越有利于 C-甲基化反应的进行, 温度越低越有利于 N-甲基化反应的进行。MHSV 在 0.5~3.0 h^{-1} 范围内, 较大的 MHSV 有利于 N-甲基化反应的进行, 较小的 MHSV 有利于 C-甲基化反应的进行。270 是生成 NN-DMA 的最佳反应温度。C-甲基化的反应受电子效应的影响, 其产物选择性次序为 NN-DMT > N-MT > Toluidine。

参考文献:

- [1] Andrews C E. Amines[P]. USP: 2073671.
- [2] Hill A G, Shipp J H, Hill A J. Catalytic reaction of aromatic amines[J]. Ind Eng Chem, 1951, 43: 1579- 1583.
- [3] Earl J C, Hill N G. Experimental study of the alkylation of aromatic amines with (1) aluminium alkoxides and (2) alumina with alcohols[J]. J Chem Soc, 1947, 2: 973- 976.
- [4] Doraiswamy L K, Venketakrishnan G R, Mukherjee S P. New catalyst revises dimethylaniline production[J]. Chem Eng, 1981, 88(14): 78- 79.
- [5] Elangovan S P, Kamra C, Arabindoo B, et al. Aniline methylation over AFI and AEL type molecular sieves[J]. Appl

Catal, 1999, A 174: 213– 219.

- [6] Singh P S, Bandyopadhyay R, Rao B S. Aniline methylation over AEL type molecular sieves[J]. Appl Catal, 1996, A 136: 177– 189.
- [7] Liu S B, Wu J F, Ma L J, et al. On the thermal stability of zeolite Beta [J]. J Catal, 1991, 132: 432– 439.
- [8] Samosan A, Lippmaa E E, et al. Quantitative high-resolution ^{27}Al NMR: tetrahedral non-framework aluminium in hydrothermally treated zeolites[J]. Chem Phys Lett, 1987, 134: 589– 592.
- [9] Burgoyne W F, Dixon D D. Synthesis of ortho-alkyl arylamines from N-alkyl arylamines via acid catalysis[J]. J Mol Catal, 1990, 62: 61.
- [10] Yuvaraj S, Balasubramanian V V, Palanichamy M. N-Ethylation of aniline with ethanol or diethyl carbonate over alkali and alkaline zeolites Y and β [J]. Appl Catal, 1999, A 176: 111– 117.

作者简介:

李国 (1975–), 男, 助理工程师, 硕士, 从事分子筛催化的研究;

关乃佳 (1959–), 女, 教授, 从事分子筛催化的研究;

刘述全 (1942–), 男, 教授级高级工程师, 从事分子筛催化的研究;

张怀彬 (1938–), 男, 教授, 从事分子筛催化的研究。

ANILINE METHYLATION OVER H β MOLECULAR SIEVES

LI Guo-tao, GUAN Nai-jia, LIU Shu-quan, ZHANG Huai-bin

(Chemical Department of Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: Methylation of aniline with methanol over hydrothermal treated H β molecular sieves in vapor phase was studied. The reaction was also investigated by varying reaction temperature and MHSV. Catalyst acidity played an important role in the methylation of aniline. N-methylation of aniline occurred on weaker acid sites of catalyst, while C-methylation of aniline occurred on stronger acid sites. Within the range of 240 ~ 340 °C, higher temperature favored the formation of C-methylated products and lower temperature favored the formation of N-methylated products.

Key words: H β zeolite; aniline; N-methylation; C-methylation; steam treatment