

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510072925.8

[51] Int. Cl.

B01J 29/06 (2006.01)
C07C 209/68 (2006.01)
C07C 211/48 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年8月6日

[11] 授权公告号 CN 100408179C

[22] 申请日 2005.5.20

[21] 申请号 200510072925.8

[73] 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市中山路 457 号
116023

[72] 发明人 徐杰 石雷 刘静 宋巍

[56] 参考文献

EP0006590A1 1980.1.9
CN1460641A 2003.12.10
US4196147A 1980.4.1
CN1613763A 2005.5.11
CN1446631A 2003.10.8
US5159115A 1992.10.27

Highly Dispersed Metal Nanoparticles in FunctionalizedSBA-15. Chia. min Yang, Pang. hung Liu, You. fu Ho, et al. Chem. Mater, Vol. 15 No. 1. 2003

气相法制备 N-乙基苯胺催化剂的研究进展. 沈红卫, 臧雅茹, 陶克毅. 河北轻化工学院学报, 第 16 卷第 33 期. 1995

审查员 王旭涛

[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司

代理人 周长兴

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

用于苯胺与醇气相合成 N-烷基苯胺的过渡金属催化剂

[57] 摘要

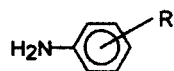
用于苯胺或其衍生物与醇气相合成 N-烷基苯胺的有效催化剂, 其载体为采用水热合成法制备的比表面积大于或等于 $100\text{m}^2/\text{g}$ 、孔径在 $1.5 \sim 30\text{nm}$ 范围内的介孔分子筛, 活性组分为过渡金属, 助剂包括金属氧化物或过渡金属。在该催化剂的作用下, 苯胺或其衍生物与醇能够气相高效合成 N-烷基苯胺。与其它催化剂相比, 该催化剂不仅选择性好、稳定性好, 而且用量少、清洁无污染。

1. 一种用于苯胺或其衍生物与醇气相合成 N-烷基苯胺的过渡金属催化剂，载体为 SBA-15 介孔分子筛，担载的活性组分为 Ag、Cu 或 Pd；活性组分担载量为载体质量的 1~30%；载体 SBA-15 介孔分子筛比表面积大于或等于 100m²/g，孔径为 1.5~30nm。

2. 权利要求 1 的催化剂，其特征在于，活性组分担载量为载体质量的 4~15%。

3. 权利要求 1 所述催化剂在苯胺或其衍生物与醇气相合成 N-烷基苯胺反应中的应用，于气态条件下，反应压力为 1~20atm，在固定床或流动床上进行，苯胺或其衍生物与醇的摩尔比为 0.05~20，原料空速为 0.01~5L/L-cat/h，反应温度为 150~500℃；

所述苯胺或其衍生物是具有下列分子式的化合物：



15 R 是：氢原子、卤素原子、羟基、烷基或烷氧基；

所述的醇是：甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇或 1-戊醇。

4. 权利要求 3 的应用，其特征在于，于反应时加入助催化剂，该助催化剂与活性组分的摩尔比为 0.01~30，其中助催化剂为金属氧化物或非活性组份的过渡金属。

20 5. 权利要求 3 的应用，其特征在于，所述苯胺或其衍生物与醇的摩尔比为 0.5~10。

6. 权利要求 3 的应用，其特征在于，所述反应温度为 200~400℃。

7. 权利要求 4 的应用，其特征在于，所述的助催化剂为通过浸渍法或离子交换法将金属氧化物或过渡金属担载在载体 SBA-15 介孔分子筛上。

用于苯胺与醇气相合成 N-烷基苯胺的过渡金属催化剂

5 技术领域

本发明涉及一种用于苯胺或其衍生物与醇气相合成 N-烷基苯胺的 SBA-15 介孔分子筛担载的过渡金属催化剂。

本发明还涉及上述催化剂在苯胺或其衍生物与醇气相合成 N-烷基苯胺反应中的应用。

10

背景技术

N-烷基苯胺是一类非常重要的化工产品。它们不仅是合成分散染料、阳离子染料、酸性染料和三苯甲烷染料的重要中间体，同时又是农药、医药、橡胶助剂和感光材料的重要原料。近年来还作为防爆剂和抗氧化剂广泛应用于汽油工业中。

15

目前，N-烷基苯胺多以苯胺和醇为反应原料通过烷基化反应而制得。其合成方法分为液相法和气相法。液相间歇法虽然催化剂活性较高，生成的目的产物较多，但存在操作工艺压力高、设备腐蚀严重、除酸后处理工序繁琐、设备费用高、间歇操作劳动强度大、分离困难和污染环境等弊端；而气相法由于使用固体催化剂，反应在连续常压条件下进行，因此可以减少对设备的腐蚀和对环境的污染。然而，由于苯胺的 N-烷基化是一个非常复杂的反应，在催化剂的作用下，可以生成 N 取代和 N,N 二取代及芳香环取代等多种产物。因此造成气相法由于催化剂选择性差而一直未能实现工业化。目前，我国仍采取液相法生产 N-烷基苯胺。

20

25

发明内容

本发明的目的是提供一种用于苯胺或其衍生物与醇气相合成 N-烷基苯胺的过渡金属催化剂。

本发明的又一目的在于提供上述催化剂在苯胺或其衍生物与醇气相合成 N-烷基苯胺反应中的应用。

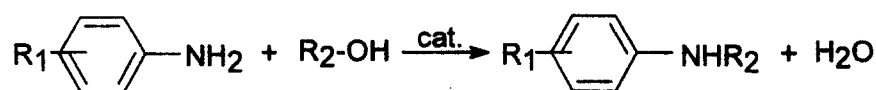
30

本发明的催化剂选择性高，用量少，可重复使用，且与反应体系易于分离。应用该催化剂不仅能高效、稳定地生产 N-烷基苯胺，而且能避免反应对设备的腐蚀和对环境的污染。

为实现上述目的，本发明提供的用于苯胺或其衍生物与醇气相合成 N-烷基苯胺的过渡金属催化剂，载体为 SBA-15 介孔分子筛，担载的活性组分为过渡金属 Ag、Cu 或 Pd；活性组分担载量为载体质量的 1~30%，优选的活性组分担载量为载体质量的 4~15%。活性组分可通过浸渍法或离子交换法担载在载体上。活性组分的前驱物是硝酸盐、醋酸盐或草酸盐。

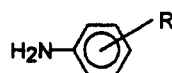
所述 SBA-15 载体比表面积大于或等于 100m²/g，孔径为 1.5~30nm。载体采用水热合成法制备。

本发明提供的催化剂在苯胺或其衍生物与醇气相合成 N-烷基苯胺反应中的应用，其反应式为：



反应条件是：气态条件下，反应压力为 1~20atm，在固定床或流动床上进行，苯胺或其衍生物与醇的摩尔比为 0.2~20，原料空速为 0.01~5L/L-cat/h，反应温度为 150~500℃；

所述苯胺或其衍生物是具有下列分子式的化合物：



R 是：氢原子、卤素原子、羟基、烷基或烷氧基；

所述的醇包括：甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、1-丁醇、2-丁醇或 1-戊醇等。

根据本发明，反应时还可加入助催化剂，该助催化剂与活性组分的摩尔比为 0.01~30，优选的摩尔比为 0.05~10。其中助催化剂为金属氧化物或非活性组份的过渡金属。

所述反应温度优选 200~400℃。

所述苯胺或其衍生物与醇的摩尔比优选为 0.5~10。

所述的助催化剂可通过浸渍法或离子交换法将金属氧化物或过渡金

属担载在 SBA-15 介孔分子筛载体上。

具体实施方式

下面通过实施例对本项发明作进一步说明。

5 实例 1、苯胺和甲醇在 Cu/SBA-15 催化剂上气相常压合成 N-甲基苯胺：
在 35℃ 下将 2 g 表面活性剂 P123 加入 80 ml 的 2 mol/L 的盐酸溶液中，
搅拌 2~3 小时，直至表面活性剂完全溶解并分散均匀；加入 4.25g 正硅酸
乙酯，相同温度下搅拌 24 小时。在 100℃ 下放置 48 小时进行水热反应，
骤冷，过滤，洗涤至中性，抽滤，自然干燥，在 550℃ 的马福炉中焙烧 6
10 小时。

将一定量的硝酸铜溶于水，等体积浸渍 SBA-15 分子筛 12 小时，100℃
水浴干燥后，120℃ 烘箱干燥 4 小时，500℃ 焙烧 4 小时。将 Cu/SBA-15 压
片捣粒 20-40 目。

15 将 3ml SBA-15 的 Cu 催化剂装入内径为 12mm 的反应管中，氮气吹扫
下，加热至 300℃，改通氢气，还原 1 小时。

将摩尔比为 5:1 的苯胺和甲醇混合液通过进料泵以 1.2ml/h 的流速通
入反应器进行反应。产物分析采用内标法在 SP6800 气相色谱仪上进行。
产物选择率以乙二醇的量为标准进行计算。反应结果列于表 1。

20 实例 2、苯胺和乙醇在 Cu/SBA-15 催化剂上气相常压合成 N-乙基苯胺：
将甲醇改为乙醇，其它条件与实例 1 相同。反应结果列于表 1。

实例 3、苯胺和甲醇在 Cu/SBA-15-V₂O₅ 催化剂上气相常压合成 N-甲
基苯胺：

25 将一定量的钒酸胺溶于水，等体积浸渍 SBA-15 分子筛 12 小时，100℃
水浴干燥后，120℃ 烘箱干燥 4 小时，500℃ 焙烧 4 小时。然后，再浸渍硝
酸铜溶液。其它条件与实例 1 相同。反应结果列于表 1。

实例 4、苯胺和乙醇在 Cu/SBA-15-V₂O₅ 催化剂上气相常压合成 N-乙
基苯胺：

将甲醇改为乙醇，其它条件与实例 3 相同。反应结果列于表 1。

30 实例 5、苯胺和甲醇在 Ag/SBA-15 催化剂上气相常压合成 N-甲基苯胺：
将硝酸铜改为硝酸银，其它条件与实例 1 相同。反应结果列于表 1。

实例 6、苯胺和乙醇在 Ag/SBA-15 催化剂上气相常压合成 N-乙基苯胺：
将甲醇改为乙醇，其它条件与实例 5 相同。反应结果列于表 1。

实例 7、苯胺和甲醇在 Ag/SBA-15-V₂O₅ 催化剂上气相常压合成 N-甲
基苯胺：

5 将硝酸铜改为硝酸银，其它条件与实例 3 相同。反应结果列于表 1。

实例 8、苯胺和乙醇在 Ag/SBA-15-V₂O₅ 催化剂上气相常压合成 N-乙
基苯胺：

将甲醇改为乙醇，其它条件与实例 7 相同。反应结果列于表 1。

实例 9、3-甲基苯胺和乙醇在 Cu/SBA-15 催化剂上气相常压合成 3-甲
10 基-N-乙基苯胺：

将苯胺改为 3-甲基苯胺，其它条件与实例 2 相同。反应结果列于表 1。

实例 10、苯胺和异丙醇在 Cu/SBA-15 催化剂上气相常压合成 N-异丙
基苯胺：

将甲醇改为异丙醇，其它条件与实例 1 相同。反应结果列于表 1。

15 实例 11、苯胺和 1-丁醇在 Pd/SBA-15 催化剂上气相常压合成 N-丁基
苯胺：

将甲醇改为 1-丁醇、硝酸铜改为醋酸钯，其它条件与实例 1 相同。反
应结果列于表 1。

实例 12、苯胺和乙醇在 Ag-Co/SBA-15 催化剂上气相常压合成 N-乙基
20 苯胺：

将钒酸胺改为硝酸钴，其它条件与实例 8 相同。反应结果列于表 1。

通过上述实例可见，苯胺或其衍生物与醇在 SBA-15 担载的催化剂的
作用下能够气相高效合成 N-烷基苯胺。本项发明所用的催化剂选择性高，
用量少，与反应体系易于分离，而且清洁无污染，因此具有工业应用前景。

表 1: 苯胺和醇在 SBA-15 担载的金属催化剂上
气相合成 N-烷基苯胺的反应结果

反应 编号	反应原料	催化剂	转化率 (%)		N-烷基苯胺产率(%)	
			2 h	20 h	2 h	20 h
1	苯胺和甲醇	Cu/SBA-15	100	98	95	93
2	苯胺和乙醇	Cu/SBA-15	100	96	93	90
3	苯胺和甲醇	Cu/SBA-15-V ₂ O ₅	100	96	96	91
4	苯胺和乙醇	Cu/SBA-15-V ₂ O ₅	100	94	97	92
5	苯胺和甲醇	Ag/SBA-15	100	97	96	94
6	苯胺和乙醇	Ag/SBA-15	100	96	95	92
7	苯胺和甲醇	Ag/SBA-15-V ₂ O ₅	100	95	97	93
8	苯胺和乙醇	Ag/SBA-15-V ₂ O ₅	100	94	98	92
9	3-甲基苯胺和乙醇	Cu/SBA-15	97	93	94	89
10	苯胺和异丙醇	Cu/SBA-15	95	90	91	87
11	苯胺和 1-丁醇	Pd/SBA-15	96	92	93	88
12	苯胺和乙醇	Ag-Co/SBA-15	100	97	98	94