

文章编号:1673-0062(2017)02-0074-05

丙烯醛二甲缩醛和氨合成吡啶和 3-甲基吡啶的反应条件探究

罗才武^{1,2}, 晁自胜³, 赵 勇¹, 蒋复量¹, 李向阳^{1,2}

(1.南华大学 环境与安全工程学院,湖南 衡阳 421001;

2.湖南省铀尾矿库退役治理工程技术研究中心,湖南 衡阳 421001;

3.长沙理工大学 材料科学与工程学院,湖南 长沙 410114)

摘 要:在连续流动性固定器中,以丙烯醛二甲缩醛、水和氨为原料合成吡啶和 3-甲基吡啶.多种重要的影响因素被详细地考察,包括碳源、催化剂、反应温度、液相空速和丙烯醛二甲缩醛/氨/水摩尔比.研究表明,与丙烯醛/氨路线相比,丙烯醛二甲缩醛/氨路线能平稳运行,其反应条件对吡啶和 3-甲基吡啶总收率产生巨大的影响.最优化的反应条件为:HZSM-5 为催化剂、反应温度为 450 °C、液相空速为 0.75 h⁻¹和丙烯醛二甲缩醛/氨/水物质的量之比为 1/3.5/1.在产物中未检测到 4-甲基吡啶.

关键词:丙烯醛;3-甲基吡啶;吡啶;HZSM-5

中图分类号:O622 **文献标志码:**A

Research of Reaction Conditions on the Synthesis of Pyridine and 3-Picoline from Acrolein Dimethyl Acetal and Ammonia

LUO Cai-wu^{1,2}, CHAO Zi-sheng³, ZHAO Yong¹,
JIANG Fu-liang¹, LI Xiang-yang^{1,2}

(1.School of Environmental and Safety Engineering, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China; 2.Hunan Engineering Research Center for Uranium Tailings Decommission and Treatment, Hengyang, Hunan, 421001, China; 3.School of Materials Science and Engineering, Changsha University of Science & Technology, Changsha, Hunan, 410114, China)

Abstract: In this work, the synthesis of acrolein dimethyl acetal and ammonia toward pyridine and 3-picoline is conducted in a fixed-bed reactor. Various influencing parameters, including carbon resources, types of catalysts, reaction temperature, liquid hourly space velocity and reactant ratios, are investigated in details. The results show that the reaction using

收稿日期:2017-04-28

基金项目:湖南省教育厅一般项目(17C1361);南华大学博士科研启动基金(2016XQD36)

作者简介:罗才武(1983-),男,讲师,博士,主要从事于有机合成方面的研究.E-mail:luocaiwu00@126.com

(acrolein dimethyl acetal)/ammonia is well operated, as compared to acrolein/ammonia. The reaction conditions have great affect on the total yield of pyridine and 3-picoline. The optimal conditions are as follows: HZSM-5 acting as catalyst, reaction temperature = 450 °C, liquid hourly space velocity = 0.75 h⁻¹ and mole ratio of (acrolein dimethyl acetal)/ammonia/water = 1/3.5/1. In addition, 4-picoline is not detected in the final products.

key words: acrolein; 3-picoline; pyridine; HZSM-5

0 引言

吡啶碱,包括吡啶和甲基吡啶(如 2-、3-和 4-甲基吡啶等),是一类重要的化工中间体,大量应用在农药、医药等领域上^[1-4],尤其是 3-甲基吡啶。工业上,主要采用甲醛/乙醛/氨为原料合成吡啶和 3-甲基吡啶^[5]。在该路线中,除吡啶和 3-甲基吡啶之外,还可得到数量可观的 4-甲基吡啶。由于 3-甲基吡啶和 4-甲基吡啶的沸点相差无几(不到 1 °C),故在产物分离中常损失部分 3-甲基吡啶,最终得到的 3-甲基吡啶的量就更少。丙烯醛/氨是一种合成吡啶和 3-甲基吡啶较为理想的路线^[6]。该法具有的一个突出特点是不产生 4-甲基吡啶。丙烯醛非常活泼,在碱性条件下极易发生聚合而导致堵塞反应管,使得反应在较短时间内不得不停止。与甲醛和乙醛相比,丙烯醛的毒性更大。因此,寻找一种新的合成路线便迫在眉睫。本课题组曾^[7]报道丙烯醛二甲缩醛用于合成吡啶和 3-甲基吡啶。但是,该路线的反应条件的影响至今为止未进行详细的研究。故本文对其进行系统的研究很有必要。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

HZSM-5 (Si/Al=25) 分子筛购买于南开大学催化剂厂。使用之前,在 550 °C 焙烧 4 h。F/Mg-HZSM-5 的具体制备方法:将 1.6 g Mg(NO₃)₂·6H₂O、10 mL H₂O 和 0.3 mL 浓 HNO₃ 进行混合,剧烈搅拌至澄清溶液。将 13.0 g HZSM-5 加入到上述混合溶液中,100 °C 剧烈搅拌 8 h,100 °C 干燥 10~12 h。将干燥好的样品磨细,加入到含 0.8 g NH₄F 和 0.5 mL HF 的混合溶液中,100 °C 剧烈搅拌 12 h,100 °C 干燥 10~12 h,最终在 700 °C 焙烧 4 h,即得到所需要的催化剂。

1.2 吡啶和 3-甲基吡啶的合成

催化剂的活性评价在常压固定床流动性反应器中进行。具体的实验程序如下:1.5 g 催化剂装入到不锈钢反应器中部,催化剂上、下部均装填 1.0 g 石英砂及适量的石英棉。反应器置入到电加热管式反应炉内部,热电偶控温和测温。反应之前,催化剂

在 500 °C 空气原位预处理约 1 h。接着降温至所需的反应温度。碳源(丙烯醛或丙烯醛二甲缩醛)、水、氨和氮分别加热至预设温度(250 °C,加热速率为 10 °C/min)进行预热,然后进入到反应器中进行反应。同时,在连接反应器出口和产物收集器(置于冰水浴中)之间的管道中通入一定量的乙醇。反应稳定 1 h 之后,每隔 2 h 收集产物,分析测试反应产物的组成。采用内标法,计算目标产物的收率。

2 结果与讨论

2.1 不同碳源的比较

表 1 列举不同碳源合成吡啶和 3-甲基吡啶的实验结果。从表中可以看出,除了 3-甲基吡啶之外,还产生大量的吡啶。在上述路线中,均未检测到 4-甲基吡啶。当丙烯醛为碳源时,以 HZSM-5 为催化剂,吡啶和 3-甲基吡啶总收率非常低,主要原因是丙烯醛聚合严重,从而减少吡啶和 3-甲基吡啶的生成。具体情况如下:当纯丙烯醛进行预热时,在室温和预热温度之间的过渡区出现大量的白色固体,归于丙烯醛自身聚合所致。气化后进入反应器中,在其上部出现大量黑色固体,归于丙烯醛聚合形成的聚合物在预热温度下分解所致。当气流穿过催化剂床层时,在酸性催化剂的作用下形成的积碳。进入收集器之前,由于多余的氨存在,在反应器下部到收集器之间的区域形成黄色的固体,源于丙烯醛在碱性条件下形成的聚合物的缘故。上述所有的聚合物极易堵塞反应管,导致反应不得不停止。在这种情况下不能完全地反映出催化剂的真实水平。当丙烯醛二甲缩醛作为反应原料时,堵管问题得到完全地解决。这是缩醛的化学性质非常稳定,当穿过催化剂床层之前,难以分解。在酸性催化剂的作用下,又易分解成丙烯醛和甲醇,其中,丙烯醛优先与氨结合形成吡啶和 3-甲基吡啶。即使催化剂失活严重,多余的丙烯醛仍可与甲醇反应生成缩醛。我们的研究表明,甲醇可溶解因丙烯醛聚合形成的聚合物。这样一来,令人麻烦的堵管问题得到彻底地解决。与丙烯醛相比,改用丙烯醛二甲缩醛,以 HZSM-5 为催化剂时,吡

啉和 3-甲基吡啶总收率得到显著提高.从表中还可以看出,以 F/Mg-HZSM-5 为催化剂,表现出不同的催化行为.总体上讲,丙烯醛比丙烯醛二甲缩醛合成吡啶和 3-甲基吡啶总收率更高,尽管前者易出现堵管现象.这是丙烯醛二甲缩醛首先需要分解成丙烯醛和甲醇.除丙烯醛与氨反应之外,甲醇也参与诸多反应,包括氨化反应、脱水反应等.这一推断可以从产物中检测甲醇质量仅有理论甲醇的质量的 40%~70% 得到证实.由于甲醇的存在,使得其占住催化剂上部分活性位,降低了丙烯醛与氨合成吡啶和 3-甲基吡啶的机会.另外,吡啶与甲醇反应可以生成 3,5-二甲基吡啶等产物.

表 1 不同碳源合成吡啶和 3-甲基吡啶的比较

Table 1 Comparison with different carbon resources on the synthesis of pyridine and 3-picoline

碳源	催化剂	收率/%		
		吡啶	3-甲基吡啶	吡啶+3-甲基吡啶
丙烯醛 ^①	HZSM-5	1.46	1.74	3.20
	F/Mg-HZSM-5	26.29	27.26	53.75
丙烯醛	HZSM-5	21.41	23.95	45.36
二甲缩醛 ^②	F/Mg-HZSM-5	14.59	25.38	39.97

注:①反应温度为 425 °C,液相空速为 0.85 h⁻¹,丙烯醛/水/氨的物质的量之比为 1:2:1,反应时间为 1~2 h.②反应温度为 450 °C,液相空速为 0.75 h⁻¹,丙烯醛二甲缩醛/水/氨物质的量之比为 1:1:3.5,反应时间为 1~3 h.

2.2 反应温度的影响

图 1 表示反应温度对吡啶和 3-甲基吡啶总收率的实验结果.从图中可以看出,当反应温度从 400 °C 升高至 425 °C 时,吡啶和 3-甲基吡啶总收率持续地增加;当反应温度达到 450 °C 时,吡啶和 3-甲基吡啶总收率达到最高值;继续增加反应温度,吡啶和 3-甲基吡啶总收率开始下降.因此,本反应的最优化温度为 450 °C.这时,形成的其它产物变得更少.在较低反应温度时,特别是低于 425 °C,目标产物收率极其低,归于该反应发生的可能性更少.在这种情况下,反应温度起着主导作用.这与文献[4]报道的结果基本一致.在较高的反应温度时,形成更多的其它产物,归于发生裂解等反应所致.除此之外,催化剂的 Brønsted 酸性位发生脱羟基生成 Lewis 酸性位,导致吡啶和 3-甲基吡啶总收率的下降.一些研究者认为^[8-9] Brønsted 酸性位可使反应物形成碳正离子,而它

对吡啶碱的形成扮演着关键性角色.另外,随着反应温度的增加,反应后的催化剂的颜色不断地加深.可见,积碳是重要的副产物.

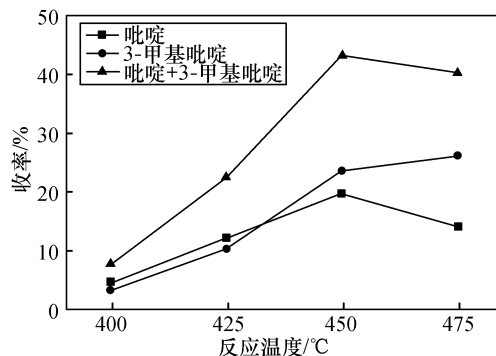


图 1 反应温度的影响

Fig.1 Effect of reaction temperature

2.3 液相空速的影响

图 2 表示液相空速对吡啶和 3-甲基吡啶总收率的实验结果.从图中可以看出,当液相空速从 0.57 h⁻¹ 增加至 0.75 h⁻¹ 时,吡啶和 3-甲基吡啶总收率不断地增加;当液相空速为 0.75 h⁻¹ 时,吡啶和 3-甲基吡啶总收率达到最高值;继续增加液相空速,吡啶和 3-甲基吡啶总收率不断地降低.如果液相空速越低时,反应物在催化剂表面上停留的时间会变得越长,反应进行地更完全.但是,不可避免地发生更多的副反应.这是因为反应物或产物和催化剂之间吸附的能力变得更强,从而影响目标产物的脱附以及加速催化剂失活.如果液相空速越高时,反应的接触时间较短,催化剂表面上活性位没有完全地发挥作用.这些结果提供了一个很好的证据:该反应需要适当的液相空速(0.75 h⁻¹) 才能得到较高的吡啶和 3-甲基吡啶总收率.

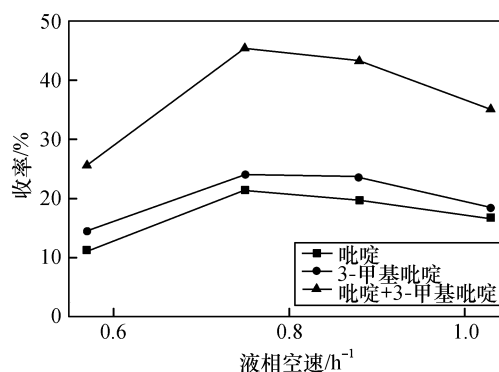


图 2 液相空速的影响

Fig.2 Effect of liquid hourly space velocity

2.4 氨/丙烯醛二甲缩醛物质的量比的影响

图 3 表示氨/丙烯醛二甲缩醛物质的量比对吡啶和 3-甲基吡啶总收率的实验结果.从图中可以看出,当氨/丙烯醛二甲缩醛物质的量比从 2/1 到 3.5/1 时,吡啶和 3-甲基吡啶总收率不断地增加;当缩醛/氨物质的量比为 3.5/1 时,吡啶和 3-甲基吡啶总收率达到最高值;继续增加氨/丙烯醛二甲缩醛,反应体系的碱性不断的增加,丙烯醛和/或相关的中间产物的聚合速率必然会加快,从而形成更多的副产物.另外,多余的氨毒害催化剂的酸性位.因此,吡啶和 3-甲基吡啶总收率下降.

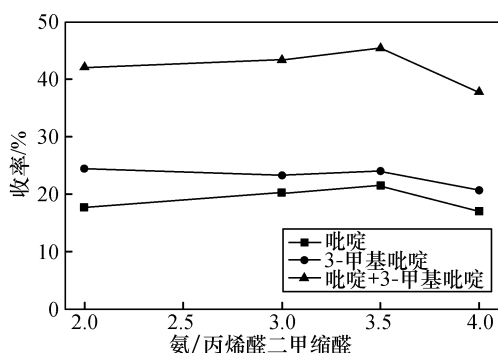


图 3 氨/丙烯醛二甲缩醛物质的量比的影响

Fig.3 Effect of molar ratios of (ammonia/acrolein dimethyl acetal)

2.5 水/丙烯醛二甲缩醛物质的量比的影响

图 4 表示水/丙烯醛二甲缩醛物质的量比对吡啶和 3-甲基吡啶总收率的实验结果.从图中可以看出,当不通入 H_2O 时,吡啶和 3-甲基吡啶总收率达到 25 % 以上,说明丙烯醛二甲缩醛仅需要少量的水便可进行合成反应.这时,水来自于催化剂的物理吸附水和/或自身结构所带的水.同时,在反应过程中产生的水又可以提供给丙烯醛二甲缩醛进行水解.当水/丙烯醛二甲缩醛为计量物质的量比(即物质的量之比为 1/1)时,吡啶和 3-甲基吡啶总收率达到最大值;继续增加水/丙烯醛二甲缩醛物质的量比甚至高达 5/1,吡啶和 3-甲基吡啶总收率趋于稳定,表明过多的水对吡啶和 3-甲基吡啶总收率的提高无明显作用.反应中加入水,一方面可以减少积碳的形成.另一方面可以延长催化剂的使用寿命.主要原因是水起稀释作用,从而减缓丙烯醛的自身聚合,更重要的是加水后部分的吸附中心(Lewis 酸)可以转化成催化活性中心,即增加分子筛的酸性中心-Brønsted 酸中心的形成,从而增加目标产物的收率. Vandergaag

等^[10]研究表明,与未加入水相比,反应体系中通入水之后,催化剂失活速率变得更慢.另外,水还能起到清洁催化剂表面的作用. Golunshi 等^[9]也得到类似的结果.值得注意的是, Singh 等^[8]认为醛类/氨的反应机理是一种脱水反应.因此,水/丙烯醛二甲缩醛的实际物质的量比要大于其理论的物质的量比.

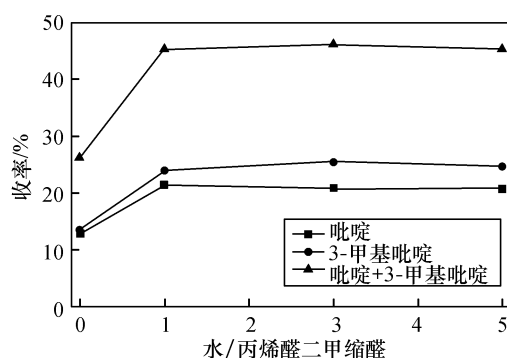


图 4 水/丙烯醛二甲缩醛物质的量比的影响

Fig.4 Effect of molar ratios of water/acrolein dimethyl acetal

4 结 论

采用丙烯醛二甲缩醛/氨合成吡啶和 3-甲基吡啶的路线,很好地解决了丙烯醛/氨路线存在的易堵管难题.反应条件对合成吡啶和 3-甲基吡啶有着重要的影响.最优化的反应条件如下:以 HZSM-5 为催化剂、反应温度为 425 °C、液相空速为 0.75 h⁻¹和丙烯醛二甲缩醛/氨/水物质的量比为 1/3.5/1 时,吡啶和 3-甲基吡啶总收率达到最高值.在所设的反应条件下,均没有 4-甲基吡啶的生成.

参考文献:

- [1] SHIMIZU S, ABE N, IGUCHI A, et al. Synthesis of pyridine base: general methods and recent advances in gas phase synthesis over ZSM-5 zeolite [J]. Catalysis Surveys from Japan, 1998, 2 (1): 71-76.
- [2] LUO C W, FENG X Y, CHAO Z S. Microwave-accelerated direct synthesis of 3-picoline from glycerol through a liquid phase reaction pathway [J]. New Journal of Chemistry, 2016, 40 (10): 8863-8871.
- [3] LUO C W, FENG X Y, LIU W, et al. Deactivation and regeneration on the ZSM-5-based catalyst for the synthesis of pyridine and 3-picoline [J]. Microporous Mesoporous Mater, 2016, 235: 261-269. (下转第 83 页)

- surfactants for the spectrophotometric determination of uranium in aqueous solutions[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2016, 308(2): 1-8.
- [14] GUITOUNI M. Optimized and validated wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF) method for the determination of uranium in phosphogypsum[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2015, 303(3): 1649-1657.
- [15] GUITOUNI M. Determination of uranium and thorium in the industrial phosphoric acid using X-Ray fluorescence spectrometry with wavelength dispersive (WDXRF) [J]. *International journal of chemistry*, 2016, 8(4): 15.
- [16] 吴涛, 康厚军, 石正坤. 微波消解样品-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中铀[J]. *理化检验(化学分册)*, 2013, 49(2): 219-221.
- [17] 彭荣飞, 张林, 周洪伟, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定食品中铀及其同位素比值[J]. *中国卫生检验杂志*, 2012, 22(6): 1211-1213.
- [18] PASTERNAK R F, BUSTAMANTE C, COLLINGS P J, et al. Porphyrin assemblies on DNA as studied by a resonance light-scattering technique[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1993, 115(13): 5393-5399.
- [19] BI S, WANG Y, ZHOU H, et al. Assembly of AuNRs and eugenol for trace analysis of eugenol using resonance light scattering technique. [J]. *Materials Science & Engineering C*, 2016, 58: 1001-1007.
- [20] ZHANG F, ZHENG Y, LIANG J, et al. A simple and highly sensitive assay of perfluorooctanoic acid based on resonance light scattering technique[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 159: 7-12.
- [21] FAZL F, AHMADI M, MADRAKIAN T, et al. Effect of morphine, oxycodone and thebaine on resonance light scattering properties of human serum albumin: Investigation possibility of morphine determination in the presence of the two other drugs[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, 223: 379-383.
- [22] TAO L, XIA L, DIANJUN L, et al. The peptide microarray-based resonance light scattering assay for sensitively detecting intracellular kinase activity [J]. *Methods in Molecular Biology*, 2016, 1352: 85-96.
- [23] CHEN Z, WANG Z, CHEN J, et al. Resonance light scattering technique as a new tool to determine the binding mode of anticancer drug oridonin to DNA[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2013, 66: 380-387.
- [24] 宋兴良, 梁恕坤, 王爱香, 等. 共振散射光谱法测定北虫草中的腺苷[J]. *理化检验(化学分册)*, 2016, 52(2): 141-146.
- [25] 顾承志, 冯亚青, 周锦, 等. 选择性合成 5-取代二吡咯甲烷[C]. 天津: 全国有机和精细化工中间体学术交流会. 2009.
-
- (上接第 77 页)
- [4] LUO C W, LI A, AN J F, et al. The synthesis of pyridine and 3-picoline from gas-phase acrolein diethyl acetal with ammonia over ZnO/HZSM-5 [J]. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 273: 7-18.
- [5] REDDY K R S K, SREEDHAR I, RAGHAVAN K V. Interrelationship of process parameters in vapor phase pyridine synthesis [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 339(1): 15-20.
- [6] ZHANG X, LUO C W, HUANG C, et al. Synthesis of 3-picoline from acrolein and ammonia through a liquid-phase reaction pathway using $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-FeZSM-5}$ as catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*. 2014, 253: 544-553.
- [7] LUO C W, CHAO Z S. Unsaturated aldehydes: a novel route for the synthesis of pyridine and 3-picoline [J]. *RSC Advances*, 2016, 5(67): 54090-54101.
- [8] SINGH B, ROY S K, SHARMA K P, et al. Role of acidity of pillared inter-layered clay (PILC) for the synthesis of pyridine bases [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1998, 71(3): 246-252.
- [9] GOLUNSKI S E, JACKSON D. Heterogeneous conversion of acyclic compounds to pyridine bases-a review [J]. *Applied Catalysis*, 1986, 23(1): 1-14.
- [10] VANDERGAAG F J, LOUWER F, OUDEJANS J C, et al. Reaction of ethanol and ammonia to pyridines over zeolite ZSM-5. *Applied Catalysis*, 1986, 26: 191-201.