

Study on Preparation of N,N-Dimethylaniline by Continuous Tube Reaction and Simulation of Refining

Zhishun Wang¹, Zhenggui Gu^{1,2*}, Xing Huang¹, Kaijun Wang¹

¹College of Chemistry and Materials Science, Nanjing Normal University, Nanjing Jiangsu

²Jiangsu Provincial Key Laboratory of Materials Cycling and Pollution Control, Nanjing Normal University, Nanjing Jiangsu

Email: guzhenggui@njnu.edu.cn

Received: Mar. 9th, 2018; accepted: Mar. 20th, 2018; published: Mar. 28th, 2018

Abstract

The M-H β molecular sieve catalyst was prepared, N,N-dimethylaniline was prepared by continuous tubular reaction using aniline and methanol as raw materials and M-H β molecular sieve as catalyst. Taking the conversion of aniline and the selectivity of N,N-dimethylaniline rate as the examining goal, the effects of mole ratio of raw materials, reaction temperature and liquid hourly space velocity (LHSV) on the reaction were studied, and then the conditions of the tube reaction are further optimized by the orthogonal experiment to determine the optimum synthesis conditions. The ASPEN PLUS simulation software was used to simulate continuous side distillation and extractive distillation, which provided the basic data for further separation research. Under the optimal conditions, the conversion of aniline was more than 99%, and the selectivity of N,N-dimethylaniline was more than 95%, the purity of N,N-dimethylaniline reached 99.96% and the yield reached 99.86%.

Keywords

N,N-Dimethylaniline, Aniline, Tubular Reactor, Side Distillation

连续管式反应合成N,N-二甲基苯胺及其精制模拟研究

王志顺¹, 顾正桂^{1,2*}, 黄鑫¹, 汪凯军¹

¹南京师范大学化学与材料科学学院, 江苏 南京

²江苏省物质循环与污染控制重点实验室, 江苏 南京

*通讯作者。

文章引用: 王志顺, 顾正桂, 黄鑫, 汪凯军. 连续管式反应合成 N,N-二甲基苯胺及其精制模拟研究[J]. 化学工程与技术, 2018, 8(2): 118-126. DOI: [10.12677/hjct.2018.82015](https://doi.org/10.12677/hjct.2018.82015)

Email: guzhenggui@nynu.edu.cn

收稿日期: 2018年3月9日; 录用日期: 2018年3月20日; 发布日期: 2018年3月28日

摘要

本文制备了盐酸和草酸改性的M-H β 分子筛催化剂,以苯胺和甲醇为原料,M-H β 分子筛为催化剂进行连续管式反应合成N,N-二甲基苯胺。以苯胺的转化率和N,N-二甲基苯胺的选择性为目标,考察了原料配比、反应温度及空速等因素对合成N,N-二甲基苯胺的影响,然后通过正交试验进一步优化管式反应的条件,确定最佳工艺。采用ASPEN PLUS模拟软件对产物进行连续侧线精馏、萃取精馏及溶剂回收过程的模拟研究,为进一步分离研究提供基础数据。在管式反应最佳工艺条件下,苯胺的转化率达到99%以上,N,N-二甲基苯胺的选择性大于95%;在精制过程的最佳工艺条件下,N,N-二甲基苯胺的质量分数达到99.96%,收率达到99.86%。

关键词

N,N-二甲基苯胺, 苯胺, 管式反应, 侧线精馏

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

苯胺 N-烷基化是工业上重要的反应[1],其产物是重要的中间体和助剂,如 N-甲基苯胺(N-MA),N,N-二甲基苯胺(N,N-DMA)及甲苯胺有多种用途[2],其中 N,N-DMA 是合成染料、医药、农药的重要中间体,它可用来制造精细化学品香兰素、米蚩酮等,同时在合成橡胶产品过程中常用作溶剂和添加剂[3]。N,N-二甲基苯胺的合成方法有二甲醚法[4]、硫酸二甲酯法[5]、二甲基碳酸盐法[6] [7]、磷酸二甲酯法及甲醇法[8] [9] [10] [11],其中苯胺甲醇法的研究最为广泛。文献报道的关于二甲基苯胺分离方法主要有反应精馏法[12]、连续侧线精馏法[13]、吸附法[14]等。

目前,传统液相反应合成 N,N-二甲基苯胺存在选择性差、副产物多及催化剂污染等问题,同时,关于 N,N-二甲基苯胺的分离研究报道较少,探索更加节能环保的分离方式成为研究热点。

不同于传统的有机酸或无机酸对 H β 进行脱铝修饰[15] [16],本文制备出盐酸和草酸混合改性的 M-H β 催化剂,以苯胺和甲醇为原料,M-H β 为催化剂,并采用连续管式反应器合成 N,N-DMA,考察原料配比、反应温度及空速等因素对反应的影响。提出连续侧线精馏和萃取精馏耦合法精制 N,N-二甲基苯胺,萃取剂为 N,N-二甲基甲酰胺。采用 ASPEN PLUS 模拟软件,对连续侧线精馏、萃取精馏及溶剂回收过程进行模拟计算,考察不同参数对精制过程的影响,为进一步分离研究提供基础数据。

2. 实验

2.1. 实验原料和仪器设备

实验原料: H β (Si/Al = 25),天津南开催化剂厂;盐酸(分析级),浓度 36%;草酸(分析级);苯胺(分析级);甲醇(分析级)。

实验仪器：Series II 型微量计量泵，美国 SSI (LABALLIANCE) 公司；SZCL-3B 型数显式智能控制磁力搅拌器，南京科尔仪器设备有限公司；加压管式反应装置，天津北洋化工设备有限公司；Trace 1300 型气相色谱仪(FID)，美国 Thermo Fisher 公司。

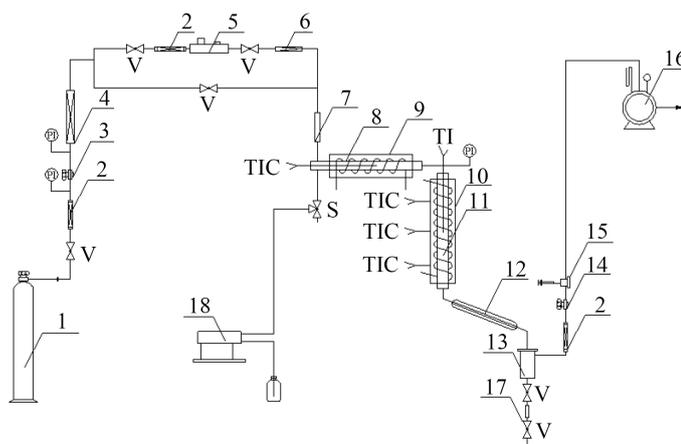
2.2. 催化剂的制备

① 将 H β (Si/Al = 25) 粉末样品置于箱式电阻炉中，程序升温(2°C/min)至 550°C 后在空气气氛中活化 5 h。② 采用浸渍法对 H β 进行脱铝修饰：在圆底烧瓶中按固液比(质量体积比，g/mL) 1:15 加入 H β 样品和 0.1 mol/L 草酸和盐酸混合溶液(摩尔比为 1:1)，70°C 搅拌回流混合液 1 h。③ H β 脱铝后，将圆底烧瓶置于冰水浴中，降至室温。过滤混合悬浊液，并洗涤至 pH = 7，110°C 干燥 10 h，得到白色固体。④ 固体研磨至粉末后，置于箱式电阻炉中，程序升温(2°C/min)至 550°C 后在空气气氛中活化 4 h。脱铝的 H β 催化剂命名为 M-H β 。

2.3. 连续管反合成 N,N-二甲基苯胺及产物分析

采用连续管式反应器合成 N,N-DMA，反应装置如图 1 所示。常压条件下，在 $\Phi 12\text{ mm} \times 500\text{ mm}$ 不锈钢(316 L)反应管中部装填 10~20 目筛催化剂 2 g，上下填充石英砂和石英棉。预热器温度为 200°C，反应器温度为 240°C。氮气流速为 20 mL/min，温度稳定后，氮气预先吹扫活化催化剂 1 h。连续反应过程中，定期在出料口取待测样品。

采用美国 Thermo Fisher 公司生产的 Trace 1300 气相色谱分析仪进行产物分析。气相色谱条件如下：氢火焰离子化检测器(FID)，TR-5 毛细管色谱柱(30 m \times 0.32 mm, 0.25 μm)，设置进样口温度为 250°C，柱温采用程序升温，起始温度为 80°C，保持 3 分钟，以 30°C/min 升温至 200°C，保持 6 分钟。设置检测器温度为 280°C，以氮气为载气，流量为 1.5 mL/min，氢气流量为 35 mL/min，空气流量为 350 mL/min，尾吹气为 40 mL/min。进样分流比为 10:1，进样量为 1 μL 。



V-截止阀, S-三通转换阀, TCI-控温, TI-测温, PI-测压, 1-气体钢瓶 2-过滤器 3-稳压阀 4-干燥器 5-质量流量计 6-止逆阀 7-缓冲瓶 8-预热器 9-预热器加热炉 10-反应器加热炉 11-反应器 12-冷凝器 13-气液分离器 14-背压阀 15-手动取样器 16-湿式流量计 17-加料泵
V-Globe valve, S-Three-way valve, TCI-Temperature controller, TI-Thermo detector, PI-Manometer. 1-Gas cylinder 2-Filter 3-Pressure stabilizing valve 4-Dryer 5-Mass flow meter 6-Check valve 7-Surge flask 8-Preheater 9-Preheater furnace 10-Reactor furnace 11-Reactor 12-Condenser 13-Liquid-vapor separator 14-Counterbalance valve 15-Sampler 16-Gas meter 17-Charge pump

Figure 1. Schematic diagram of a continuous flow fixed bed reactor

图 1. 连续管式反应装置示意图

2.4. Aspen Plus 模拟实验

2.4.1. 建立模型

为了将连续管式反应合成 N,N-二甲基苯胺产物组成的苯胺-甲醇-N-甲基苯胺-N,N-二甲基苯胺-N,N,N-三甲基苯胺-水分离, 首先通过连续侧线精馏塔将 N-甲基苯胺和 N,N-二甲基苯胺由侧线采出, 塔顶甲醇通过干燥回收, 塔底流出物为 N,N,N-三甲基苯胺; 其次通过萃取精馏塔将 N-甲基苯胺和 N,N-二甲基苯胺进行分离, 塔顶为 N,N-二甲基苯胺和萃取剂, 塔底为 N-甲基苯胺; 最后利用溶剂回收塔将塔顶流出物萃取剂回收循环利用, 塔底流出物则为 N,N-二甲基苯胺, 从而实现了 N,N-二甲基苯胺的分离提纯, 分离过程如图 2 所示。

2.4.2. 模拟计算

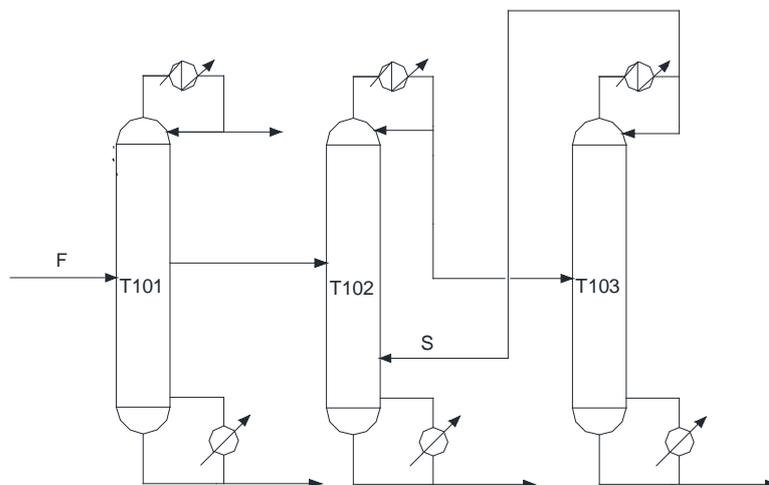
模拟过程采用 UNIF-LL 方程进行热力学计算, 选取 RadFrac 精馏模块研究分离参数对模拟结果的影响。在常压条件下, 考察塔板数(N)、原料进料位置(N_f)、侧线出料位置(N_c)、回流比(R)、原料进料速率(F)、塔顶出料速率(D)、侧线出料速率(D_c)、溶剂进料速度(F_s)对分离效果的影响。连续侧线精馏、萃取精馏和溶剂回收模拟过程的起始设定参数如表 1 所示。

3. 实验结果与讨论

3.1. 不同条件对合成 N,N-二甲基苯胺的影响

3.1.1. 原料比对反应过程的影响

在反应温度为 240℃、空速为 0.5 h⁻¹ 条件下, 考察原料摩尔比对合成 N,N-DMA 的影响, 反应 5 小时后, 取样检测。实验结果如图 3 所示, 随着原料比的增大, 苯胺转化率和 N,N-DMA 选择性明显提高, 当为 4:1 时, N,N-DMA 选择性达到最高。当甲醇和苯胺的摩尔比大于 4:1 后, 苯胺的转化率趋于稳定, 但 N,N-DMA 的选择性明显下降。在甲醇和苯胺的摩尔比较小条件下, 苯胺转化率和 N,N-二甲基苯胺的选择性均较低, 说明影响反应选择性的主要因素是甲醇含量。在甲醇和苯胺的摩尔比较大的情况下, N,N-DMA 与甲醇进一步反应生成副产物的量增多, 导致 N,N-DMA 的选择性下降。



T101-侧线精馏塔, T102-萃取精馏塔, T103-萃取剂回收塔, F-原料, S-萃取剂
T101-Side distillation column, T102-Extractive distillation column, T103-Extractant recovery column, F-Raw materials, S-Extractant

Figure 2. Schematic of refining process

图 2. 精制过程示意图

Table 1. Primary data of side distillation and extractive distillation columns
表 1. 侧线精馏和萃取精馏过程的起始设定参数

精馏塔	模拟参数		
	N	N _r	R
T101	60	15	10
T102	100	50	5
T103	30	10	2

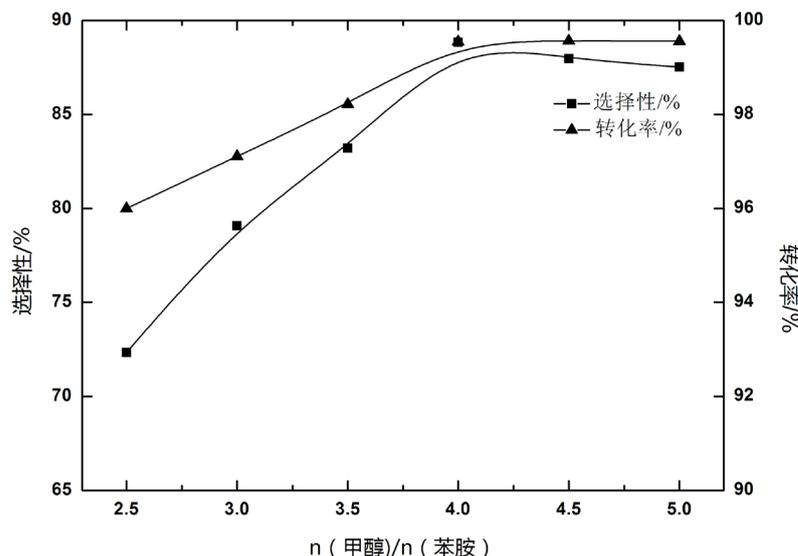


Figure 3. Effect of the CH₃OH/C₆H₇N mole ration reaction
图 3. 原料配比对反应的影响

3.1.2. 反应温度对反应过程的影响

在甲醇与苯胺的摩尔比为 4:1、空速为 0.5 h⁻¹ 条件下, 考察反应温度对合成 N,N-DMA 的影响, 反应 5 h 后, 取样检测。实验结果如图 4 所示, 当反应温度由 220℃ 上升至 230℃ 时, 反应速率逐渐加快, 苯胺的转化率明显提高, N,N-DMA 的选择性也由 90.25% 提高到 93.17%。当温度高于 230℃ 后, 随着反应温度的升高, 苯胺的转化率基本稳定, 但 N,N-DMA 选择性随反应温度的升高而下降, 这主要由于温度升高促进了 C-甲基产物的生成。

3.1.3. 空速对反应过程的影响

在反应温度为 230℃、原料甲醇与苯胺摩尔比为 4:1 条件下, 考察进料空速对合成 N,N-DMA 的影响, 反应 5 h 后, 取样检测。实验结果如图 5 所示, 随着进料空速的增大, 苯胺转化率和 N,N-DMA 选择性明显下降, 当空速为 0.25 h⁻¹ 时, 反应物在体系中停留时间较长, 反应能够充分进行, N,N-DMA 的选择性达到 95.57%; 而当空速过大时, 反应物停留时间短, 反应不充分, 导致苯胺转化率和 N,N-DMA 选择性降低。

3.2. 正交试验优化

根据单因素实验研究结果, 以苯胺转化率和 N,N-DMA 选择性为目标, 对原料比、反应温度及进料空速三个因素进一步优化, 设计 L₉(3³) 正交试验表。试验条件、方差分析及结果分别如表 2 和表 3 所示。

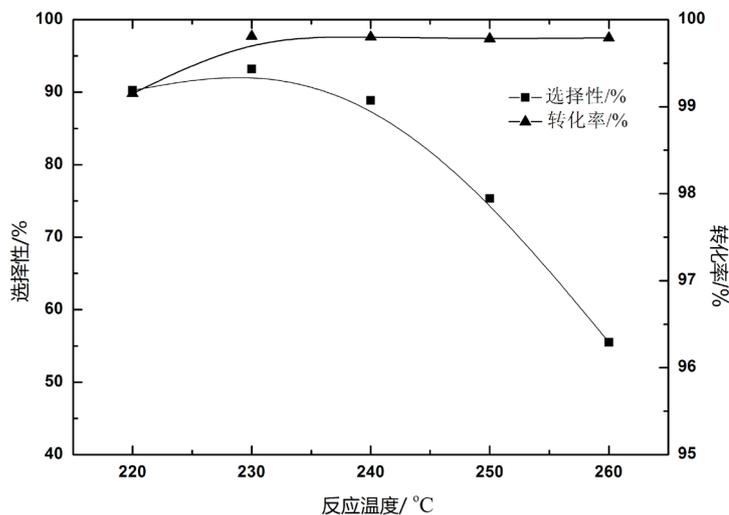


Figure 4. Effect of the temperature on reaction

图 4. 反应温度对反应的影响

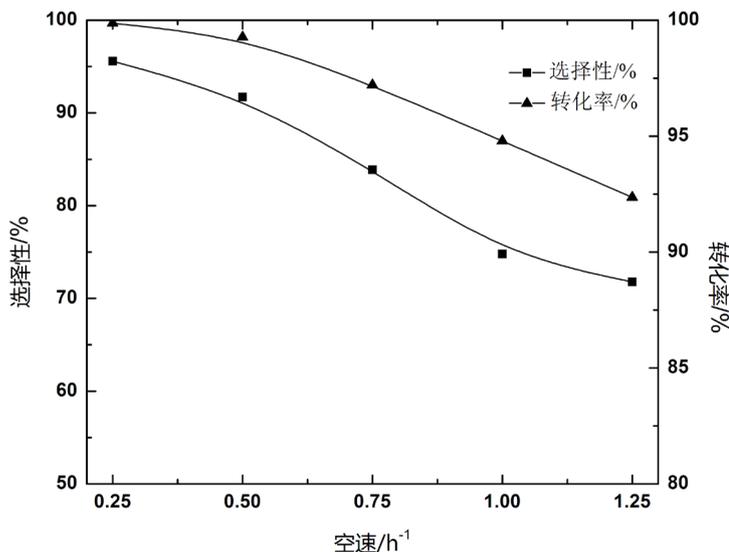


Figure 5. Effect of the LHSV on reaction

图 5. 空速对反应的影响

表 2 结果表明: $C > A > B$, 空速(C)为影响转化率的主要因素, 其次依次为原料摩尔比(A)、反应温度(B), 因此反应优化条件为 A2B3C1, 即原料摩尔比 4:1、温度 240°C 及进料空速 0.25 h⁻¹, 在该条件下苯胺转化率为 99.83%, N,N-DMA 的选择性为 92.06%。

表 3 结果表明: $A > C > B$, 原料摩尔比(A)是影响选择性的主要因素, 其次依次为空速(D)及反应温度(B)。最适宜反应条件为 A2B2C1, 即原料摩尔比 4:1、温度 230°C 及进料空速 0.25 h⁻¹。在该条件下, 苯胺转化率达到 99.87%、N,N-二甲基苯胺选择性为 95.57%。

综上所述, 管式反应最佳工艺条件为原料摩尔比 4:1、温度 230°C 及进料空速 0.25 h⁻¹。

3.3. 分离过程的模拟优化结果

在连续侧线精馏过程中, 考察塔板数(N)、原料进料位置(N_f)、侧线出料位置(N_c)、回流比(R)、原料

Table 2. $L_9(3^3)$ Table of orthogonal test
表 2. $L_9(3^3)$ 正交试验表

试验号	原料比(A)	温度(B)/°C	空速(C)/h ⁻¹	苯胺转化率/%
1	1 (3.5)	1 (220)	1 (0.25)	99.52
2	1 (3.5)	2 (230)	2 (0.50)	95.34
3	1 (3.5)	3 (240)	3 (0.75)	94.12
4	2 (4.0)	1 (220)	3 (0.75)	92.80
5	2 (4.0)	2 (230)	1 (0.25)	99.87
6	2 (4.0)	3 (240)	2 (0.50)	99.80
7	3 (4.5)	1 (220)	2 (0.50)	96.48
8	3 (4.5)	2 (230)	3 (0.75)	93.70
9	3 (4.5)	3 (240)	1 (0.25)	95.41
K1	96.327	96.267	98.267	
K2	97.490	96.303	97.207	
K3	95.197	96.443	93.540	
R	2.293	0.176	7.727	
主次顺序		C > A > B		
优水平	A2	B3	C1	
优组合		A2B3C1		

注: K1, K2, K3 表示方差, R 表示极差。

Table 3. $L_9(3^3)$ Table of orthogonal test
表 3. $L_9(3^3)$ 正交试验表

试验号	原料比(A)	温度(B)/°C	空速(C)/h ⁻¹	N,N-DMA 选择性/%
1	1 (3.5)	1 (220)	1 (0.25)	84.87
2	1 (3.5)	2 (230)	2 (0.50)	74.86
3	1 (3.5)	3 (240)	3 (0.75)	69.51
4	2 (4.0)	1 (220)	3 (0.75)	77.61
5	2 (4.0)	2 (230)	1 (0.25)	95.57
6	2 (4.0)	3 (240)	2 (0.50)	86.85
7	3 (4.5)	1 (220)	2 (0.50)	83.04
8	3 (4.5)	2 (230)	3 (0.75)	75.77
9	3 (4.5)	3 (240)	1 (0.25)	73.49
K1	76.413	81.840	84.687	
K2	83.387	82.110	82.250	
K3	77.433	77.283	74.297	
R	10.974	4.827	10.390	
主次顺序		A > C > B		
优水平	A2	B2	C1	
优组合		A2B2C1		

注: K1, K2, K3 表示方差, R 表示极差。

Table 4. The separation process simulates the optimized parameters and the results
表 4. 分离过程模拟优化后的参数及结果

精馏塔	模拟参数									含量/wt%	收率/%
	N	N _f	N _c	N _s	R	F (kg/h)	F _s (kg/h)	D (kg/h)	D _c (kg/h)		
T101	35	15	31	/	5	100	/	22	69.5	98.63	98.44
T102	100	46	/	65	5	75	300	392	/	99.92	98.24
T103	20	10	/	/	3	397	/	300	/	99.96	99.86

进料速率(F)、塔顶出料速率(D)、侧线出料速率(D_c)对分离效果的影响,在优化条件下,侧线中 N-MA 和 N,N-DMA 总含量达到 98.63%、收率达到 98.42%。在萃取精馏过程中,萃取剂为 N,N-二甲基甲酰胺,考察塔板数(N)、原料进料位置(N_f)、萃取剂进料位置(N_s)、回流比(R)、原料进料速率(F)、溶剂进料速度(F_s)、塔顶出料速率(D)对分离效果的影响,在优化条件下, N,N-DMA 含量为 99.92%、收率为 98.24%。在溶剂回收过程中,考察塔板数(N)、原料进料位置(N_f)、回流比(R)、原料进料速率(F)、塔顶出料速率(D)对分离效果的影响,在优化条件下, N,N-DMA 含量为 99.96%、收率为 99.86%。分离过程的模拟优化结果如表 4 所示。

4. 结论

1) 使用浸渍法制备的盐酸和草酸改性 H β 分子筛催化剂对连续管式反应催化合成 N,N-二甲基苯胺具有较好的催化效果;在反应温度 230℃、甲醇与苯胺摩尔比为 4:1、空速 0.25 h⁻¹ 条件下,苯胺转化率达到 99.87%、N,N-二甲基苯胺选择性为 95.57%,在相同条件下,对 M-H β 进行 5 批次管反实验,苯胺转化率仅下降 0.12%。

2) 采用 ASPEN PLUS 模拟软件对连续侧线精馏、萃取精馏及溶剂回收过程进行了模拟研究,并在最优条件下, N,N-二甲基苯胺的含量达到 99.96%,收率达到 99.86%。本文为连续管式反应制备 N,N-二甲基苯胺的工业化提供了基础数据。

参考文献

- [1] Dang, T.T., Ramalingam, B. and Seayad, A.M. (2015) Efficient Ruthenium-Catalyzed N-Methylation of Amines Using Methanol. *ACS Catalysis*, **5**, 4082-4088. <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00606>
- [2] Niu, H., Lu, L., Shi, R., Chiang, C.W. and Lei, A. (2017) Catalyst-Free N-Methylation of Amines Using CO₂. *Chemical Communications*, **53**, 1148. <https://doi.org/10.1039/c6cc09072a>
- [3] 徐龙, 祝一锋, 李小年. N-甲基苯胺和 N,N-二甲基苯胺合成研究进展[J]. 化工生产与技术, 2009, 16(3): 30-33.
- [4] 梁轶, 段润娥. 二甲醚的生产与应用[J]. 自动化应用, 2002(10): 26-27.
- [5] 杨海波. 间羟基 N,N-二甲基苯胺合成路线及工艺研究[J]. 上海染料, 2012, 40(2): 41-42.
- [6] 吴正岭, 高培玉, 吴彦彬, 等. N,N-二甲基苯胺的合成工艺条件研究[J]. 精细与专用化学品, 2016, 24(9): 39-41.
- [7] 刘俊峰, 姜鹏, 彭良福. 碳酸二甲酯法合成 N,N-二甲基苯胺的研究[J]. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2011, 26(3): 91-94.
- [8] Xu, L., Li, X., Zhu, Y. and Xiang, Y. (2009) One-Pot Synthesis of N,N-Dimethylaniline from Nitrobenzene and Methanol. *New Journal of Chemistry*, **33**, 2051-2054. <https://doi.org/10.1039/B905656D>
- [9] Zhen, L.S. and Xuan, Z.J. (2004) Selective N,N-Dimethylation of Primary Aromatic Amines with Dimethyl Carbonate in the Presence of Diphenylammonium Triflate. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, **213**, 193-198. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.12.008>
- [10] Belova, M.V., Ponomareva, O.A. and Ivanova, I.I. (2016) Synthesis of N-Methylaniline over Molecular Sieve Catalysts. *Petroleum Chemistry*, **56**, 205-210. <https://doi.org/10.1039/C2CY00162D>

- [11] Garces, L.J., Makwana, V.D., Hincapie, B., Sacco, A. and Suib, S.L. (2003) Selective N,N-Methylation of Aniline over Cocrystallized Zeolites Rho and Zeolite X (FAU) and over Linde Type L(Sr,K-LTL). *Journal of Catalysis*, **217**, 107-116. [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00048-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00048-4)
- [12] 宗红鹰. 用酸酐提纯 N,N-二甲基苯胺的方法[P]. CN1243119. 2000.
- [13] 曹晓艳, 顾正桂. 顺序精馏与连续侧线精馏分离甲醇-水-二甲基苯胺-三甲基苯胺的方案比较[J]. 计算机与应用化学, 2016, 33(6).
- [14] 王重, 史作清, 施荣富, 等. 酚醛型吸附树脂在非水体系中对吡啶和 N,N-二甲基苯胺的吸附性能研究[J]. 高分子学报, 2004, 1(1): 59-63.
- [15] Srivastava, R., Iwasa, N., Fujita, S.I. and Arai, M. (2009) Dealumination of Zeolite Beta Catalyst under Controlled Conditions for Enhancing Its Activity in Acylation and Esterification. *Catalysis Letters*, **130**, 655-663. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-9992-0>
- [16] Bai, G., Han, J., Zhang, H., Liu, C., Lan, X., Tian, F., et al. (2014) Friedel-Crafts Acylation of Anisole with Octanoic Acid over Acid Modified Zeolites. *RSC Advances*, **4**, 27116-27121. <https://doi.org/10.1039/C4RA02278E>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: hjctet@hanspub.org