

# MCM-22 负载硅钨酸催化苯胺甲醛缩合生成 4,4'-二氨基二苯甲烷

刘嘉辉,陈鹏飞,戴璇,周维友,何明阳\*  
(常州大学石油化工学院,江苏常州 213164)

**摘要:**利用等体积浸渍法制备了 MCM-22 负载硅钨酸催化剂,通过粉末 X 射线衍射 (XRD)、 $N_2$  吸附-脱附 (BET)、氨气程序升温脱附 ( $NH_3$ -TPD)、吡啶红外 (Py-FTIR) 测试方法对合成的催化剂进行了表征。在苯胺和甲醛缩合制备 4,4'-二氨基二苯甲烷 (MDA) 反应中考察了硅钨酸负载量和工艺条件对反应的影响。结果表明 MCM-22 负载硅钨酸最佳的负载量为质量分数 20%;在反应温度为 110℃、反应时间为 6 h、原料比  $n(\text{苯胺}):n(\text{甲醛})=6:1$ 、催化剂用量  $w(\text{cat.}):w(\text{甲醛})=7:10$  下,MDA 产率为 89.4%,选择性为 84.3%;催化剂中的高密度 Brønsted 酸位有利于 4,4'-MDA 的高选择性。

**关键词:**硅钨酸;苯胺;4,4'-二氨基二苯甲烷;缩合

**中图分类号:**TQ246.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2026)08-0186-06

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.08.031

## 4,4'-Diaminodiphenylmethane synthesis via the condensation of aniline and formaldehyde catalyzed by silicotungstic acid supported on MCM-22

LIU Jia-hui, CHEN Peng-fei, DAI Xuan, ZHOU Wei-you, HE Ming-yang\*

(School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

**Abstract:** The silicotungstic acid supported on MCM-22 catalyst was synthesized via equivalent-volume impregnation, followed by characterization using X-ray diffraction (XRD),  $N_2$  adsorption-desorption (BET), temperature-programmed desorption of ammonia ( $NH_3$ -TPD), and pyridine-adsorbed infrared spectroscopy (Py-FTIR). The effects of silicotungstic acid loading and reaction conditions on the condensation reaction of aniline and formaldehyde for the synthesis of 4,4'-diaminodiphenylmethane (MDA) were systematically investigated. The results demonstrated that the optimal silicotungstic acid loading on MCM-22 was 20%. Under the reaction conditions of 110℃, 6 h, an aniline-to-formaldehyde molar ratio of 6:1, and a catalyst-to-formaldehyde weight ratio of 7:10, the MDA yield reached 89.4% and selectivity of 84.3%. The high-density Brønsted acid sites in the catalyst were found to promote high selectivity toward 4,4'-MDA.

**Key words:** silicotungstic acid; aniline; 4,4'-diaminodiphenylmethane; condensation

4,4'-二氨基二苯甲烷 (MDA) 是生产二苯甲烷二异氰酸酯 (MDI) 的重要前驱体,而二苯基甲烷二异氰酸酯是制备聚氨酯的必备单体。此外,4,4'-MDA 也可用于环氧树脂韧性固化剂、增链剂、绝缘材料和有机染料的合成,所以其是一种用途广泛的重要化学品<sup>[1-5]</sup>。目前工业生产中主要采用光气法制备 MDI,以苯胺为起始原料,经缩合反应与甲醛生成二氨基二苯甲烷。随后,MDA 需与剧毒的光气进行界面缩聚反应合成 MDI。该工艺存在多重技术缺陷:反应体系需采用强腐蚀性盐酸作为催化剂;反应过程中不可避免地副产大量盐酸,导致生产设备面临严重的腐蚀问题;反应产物中残留的含氯化合物与目标 MDI 分离困难,影响产品纯度<sup>[6-7]</sup>。目前已开发了多种非光气法(碳酸二甲酯(DMC)胺解法,硝基苯还原羰基化法,尿素胺解法,反应耦合法,苯胺氧化羰基化法)来解决这些问题<sup>[8-17]</sup>。在这些非

光气法工艺中,最有潜力的方法之一的是碳酸二甲酯法中通过 MDA 生成 MDI。苯胺和甲醛首先缩合生成 MDA,随后 MDA 与碳酸二甲酯经羰基化反应生成二苯甲烷二氨基甲酸甲酯(MDC),最后 MDC 在热分解为 MDI。其中,MDA 合成反应路径如图 1 所示。苯胺甲醛先发生非催化缩合反应生成  $N,N'$ -二苯基亚甲基二胺(简称缩醛胺),接着缩醛胺在酸催化剂作用下发生重排反应下生成两个  $N$ -(氨基苄基)苯胺中间体( $o$ -和  $p$ -ABA),最后通过这两个中间体进一步转化生成 MDA<sup>[18-19]</sup>(主要包括 4,4'-MDA、2,4'-MDA 和 2,2'-MDA 3 种异构体)。该缩合反应常使用盐酸作为催化剂,但是使用盐酸会导致严重的腐蚀问题,限制了其工业应用。为避免盐酸的缺点,研究者们已开发了多种固体酸催化蒙脱土-K10、USY 分子筛和杂多酸等,然而采用 Y 分子筛作为催化剂时,4,4'-MDA 的选择性仅为 71.9%;

收稿日期:2025-10-22;修回日期:2026-05-25

作者简介:刘嘉辉(2000-),男,硕士生,研究方向为有机催化,liujh125125@163.com;何明阳(1962-),男,博士,教授,研究方向为有机合成及清洁化生产工艺,通讯联系人,hmy@cczu.edu.cn。

而 USY 分子筛则需在反应温度高于 150℃ 的条件下,4,4'-MDA 的选择性方可提升至 82.2%<sup>[20]</sup>。此外,杂多酸类催化剂虽能使 4,4'-MDA 的选择性达到 80% 以上,但因其用量较大且在催化体系中具有较好的溶解性,导致其难以实现有效回收与重复利用<sup>[21]</sup>。在此,本研究报道的 MCM-22 分子筛负载的硅钨酸的固体酸催化剂,能在较为温和的反应条件下,高效催化苯胺与甲醛的缩合反应,显著提高 4,4'-MDA 的生成活性。本研究系统合成了硅钨酸负载量介于 10% 至 50% 的 MCM-22 分子筛基催化剂,并采用了粉末 X 射线衍射(XRD)和 N<sub>2</sub> 吸附-脱附(BET)手段对催化剂进行了表征。进一步通过氨气程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD)和吡啶红外(Py-FTIR)分析,明确了催化剂中 Lewis 酸与 Brønsted 酸活性位点的类型及其分布,揭示了这些酸性中心与 4,4'-MDA 催化活性之间的关系。

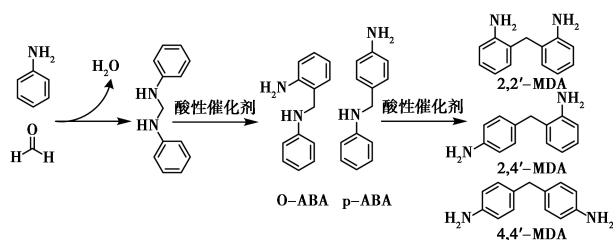


图 1 MDA 合成反应路径图

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

苯胺(无水,≥99.5%)购自国药集团化学试剂有限公司、福尔马林(HCHO 在水中的质量分数为 37.0%)购自上海凌峰化学试剂有限公司、4,4'-二氨基二苯甲烷(99%)购自上海麦克林生化科技股份有限公司、2-[(4-氨基苯)甲基]苯胺(2,4'-MDA,98%)购自上海皓泓生物医药科技有限公司、2,2'-亚甲基二苯胺(2,2'-MDA,98%)上海皓泓生物医药科技有限公司、硅钨酸水合物(试剂级)购自上海麦克林生化科技股份有限公司和 MCM-22 分子筛(南开大学提供)。

微型磁力搅拌反应釜,南京正信仪器有限公司;1260 Infinity II 型号高效液相色谱仪,美国 Agilent 公司;Smartlab9 型 X 射线衍射仪(XRD),日本理学公司;ASAP2460 型号的多站扩展式全自动比表面积及微孔分析仪,美国 Micromeritics 公司;Micromeritics Auto Chem III 仪器,美国 Micromeritics 公司;Thermo Fisher Nicolet iS50 型原位红外光谱仪,美国赛默飞世尔科技公司。

### 1.2 催化剂制备

采用等体积浸渍法制备不同负载量的硅钨酸/MCM-22(10%、20%、30%、40%、50%)催化剂<sup>[22-23]</sup>。通常,在使用硅钨酸和 MCM-22 前,将其在烘箱中在 120℃ 下干燥 5 h。称取一定量预处理后的硅钨酸,加入 4.5 mL 的蒸馏水中,超声溶解。称取干燥 2 g 的 MCM-22 置于烧杯中,滴加完溶解的硅钨酸溶液后,均匀湿润(无游离液体),浸渍 8 h 后,在烘箱中 120℃ 下烘干 4 h,烘干后研磨成粉末,在 380℃ 下焙烧 4 h,即得到质量分数  $x$  wt% 硅钨酸/MCM-22。

### 1.3 催化剂表征

XRD: Cu 靶(K $\alpha$ ),  $\lambda = 0.154$  nm, 工作电压 40 kV, 电流 30 mA, 扫描速率 12°/min, 扫描范围为 2~80°。N<sub>2</sub> 吸附-脱附: 120℃ 脱气处理样品。氨气程序升温脱附(NH<sub>3</sub>-TPD): 样品在 380℃ 下, He 气氛中脱气处理 1 h, 等温度冷却至室温通入 10% NH<sub>3</sub>/He 混合气(50 mL/min)吹扫 1 h 至饱和, 同时在 He 气流中(50 mL/min)中吹扫 1 h 除去表面物理吸附的 NH<sub>3</sub>, 最后样品在 He 气流以 10℃/min 的升温速率升至 750℃ 检测脱附气体。吡啶红外光谱(Py-IR): 取少量样品干燥, 然后磨细压片并对样品片称重, 将样品片放入原位池中, 在 350℃ 下 Ar 气氛中进行脱水处理 1 h, 待降至室温后, 拍摄红外外谱图; 向原位池通入吡啶, 待样品吸附 1 h 后拍摄红外外谱图; 以 10℃/min 的升温速率加热至 100℃ 并保持 1 h, 待降至室温后拍摄红外外谱图; 以 10℃/min 的升温速率加热至 150℃ 并保持 1 h, 待降至室温后拍摄红外外谱图。

### 1.4 实验步骤

在反应釜中进行催化缩合反应, 将苯胺(16 mmol)、HCHO(37.0%水溶液)(4 mmol)和适量催化剂装入配备有热电偶、磁力搅拌器和电加热器的反应器内, 通 N<sub>2</sub> 置换 5 次釜内空气。将反应器加热至所需温度并用磁棒剧烈搅拌 6 h。反应后, 收集催化剂过滤, 滤液采用 Agilent 公司的 1260 Infinity II 型号的高效液相色谱仪(HPLC)进行定量分析。色谱柱为 Agilent 公司的 ZORBAXSB-C18(4.6 mm×150 mm, 5  $\mu$ m), 检测波长为 245 nm, 流速为 0.5 mL/min, 以乙腈/水(体积比 50/50)为流动相。

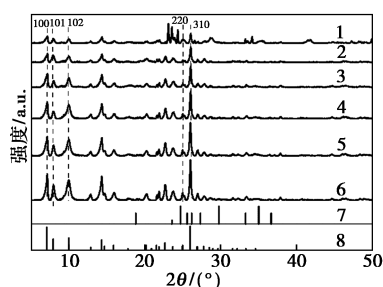
## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂表征及分析

#### 2.1.1 XRD 分析

MCM-22 和不同硅钨酸负载量的催化剂的

XRD 谱图如图 2 所示。所有样品均在  $2\theta = 7.2^\circ$ 、 $8.0^\circ$ 、 $10.0^\circ$ 、 $25^\circ$ 、 $26^\circ$  处显示出代表 MCM-22 分子筛的特征衍射峰, 分别对应于 (100)、(101)、(102)、(220)、(310) 晶面<sup>[24]</sup>, 表明负载硅钨酸后仍然保持 MCM-22 的 MWW 拓扑结构。在硅钨酸负载 (10%~40%) 时, 硅钨酸在其结构上的衍射峰是不可见的, 说明硅钨酸在 MCM-22 表面高度分散, 同时在负载 50% 时,  $2\theta = 23.5^\circ$  检测到归属于硅钨酸的特征峰。



1—50% 硅钨酸/MCM-22; 2—40% 硅钨酸/MCM-22;  
3—30% 硅钨酸/MCM-22; 4—20% 硅钨酸/MCM-22;  
5—10% 硅钨酸/MCM-22; 6—MCM-22;  
7—硅钨酸 (PDF#30-0625); 8—MCM-22 (PDF#48-0075)

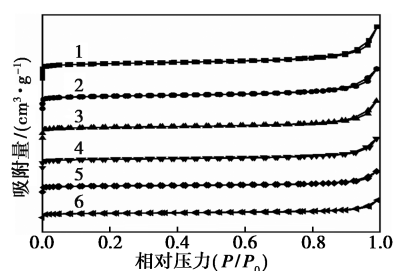
图 2 MCM-22 及  $x\%$  硅钨酸/MCM-22 的 XRD 图

### 2.1.2 $N_2$ 吸附-脱附分析

采用  $N_2$  物理吸附-脱附仪对 MCM-22 及  $x\%$ /MCM-22 催化剂进行了结构分析, 表 1 给出了其对应的比表面积、孔容和孔径。由表 1 可知, MCM-22 的比表面积和总孔容在硅钨酸浸渍后均有所下降, 且随着浸渍量的增加而进一步下降。从  $N_2$  吸附-脱附等温线 (图 3) 可知, 所有的催化剂的等温线都呈现出带有滞后环的 Type-IV 型等温线, 并且这些滞后环都属于 H1 型, 这表明了  $x\%$ /MCM-22 催化剂仍然保有 MCM-22 分子筛的 MWW 结构<sup>[25-26]</sup>。在质量分数 20% 硅钨酸浸渍后, 其比表面积为  $349.9850 \text{ m}^2/\text{g}$ , 总孔容为  $0.4713 \text{ cm}^3/\text{g}$ 。硅钨酸在 MCM-22 表面的浸渍导致比表面积和孔容的减小, 这是浸渍的普遍现象。

表 1 MCM-22 及  $x\%$  硅钨酸/MCM-22 孔结构系数

| 催化剂            | 比表面积/<br>( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 孔容/<br>( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) | 平均孔径/<br>nm |
|----------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------|
| MCM-22         | 434.8550                                      | 0.6373                                       | 17.2936     |
| 10% 硅钨酸/MCM-22 | 385.0116                                      | 0.5037                                       | 15.5408     |
| 20% 硅钨酸/MCM-22 | 349.9850                                      | 0.4715                                       | 17.4193     |
| 30% 硅钨酸/MCM-22 | 301.5633                                      | 0.3860                                       | 17.4690     |
| 40% 硅钨酸/MCM-22 | 244.0924                                      | 0.2904                                       | 16.6217     |
| 50% 硅钨酸/MCM-22 | 202.8431                                      | 0.1673                                       | 15.1107     |

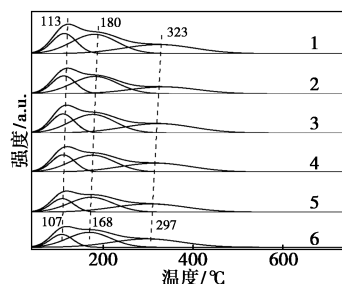


1—MCM-22; 2—10% 硅钨酸/MCM-22;  
3—20% 硅钨酸/MCM-22; 4—30% 硅钨酸/MCM-22;  
5—40% 硅钨酸/MCM-22; 6—50% 硅钨酸/MCM-22

图 3 MCM-22 及  $x\%$  硅钨酸/MCM-22 的物理吸附-脱附图

### 2.1.3 $NH_3$ -TPD 分析

由图 4 的  $NH_3$ -TPD 结果可知, 每个样品主要有 3 个脱附峰, 前 2 个属于低温脱附峰, 后面 1 个属于高温脱附峰, 分别归属于弱酸和强酸酸性位点<sup>[26]</sup>。如表 2 所示, 通过拟合积分并计算在弱酸位点和强酸位点处的  $NH_3$ -TPD 峰。与 MCM-22 分子筛相比, 随着硅钨酸负载量的增多, 样品中每个脱附峰的面积有所减少, 表明了样品的酸量降低, 这可能是由于在负载的过程中, MCM-22 分子筛层间的 Si—OH—Al 键断裂, 导致 MWW 片层表面的硅羟基数量增加。



1—MCM-22; 2—10% 硅钨酸/MCM-22;  
3—20% 硅钨酸/MCM-22; 4—30% 硅钨酸/MCM-22;  
5—40% 硅钨酸/MCM-22; 6—50% 硅钨酸/MCM-22

图 4 MCM-22 及  $x\%$  硅钨酸/MCM-22 的  $NH_3$ -TPD 图

表 2 MCM-22 及  $x\%$  硅钨酸/MCM-22 的  $NH_3$ -TPD 谱峰积分结果

| 催化剂            | ~150°C | 150~200°C | >300°C | 总峰面积   |
|----------------|--------|-----------|--------|--------|
| MCM-22         | 2.2791 | 4.1133    | 3.0263 | 9.4187 |
| 10% 硅钨酸/MCM-22 | 1.8525 | 3.4219    | 2.0628 | 7.3372 |
| 20% 硅钨酸/MCM-22 | 1.6197 | 3.0302    | 2.4224 | 7.0723 |
| 30% 硅钨酸/MCM-22 | 1.4708 | 2.7255    | 2.2950 | 6.4913 |
| 40% 硅钨酸/MCM-22 | 1.0131 | 2.1680    | 1.9789 | 5.1600 |
| 50% 硅钨酸/MCM-22 | 0.8082 | 1.8134    | 1.6719 | 4.2935 |

2.1.4 Py-FTIR 分析

通过 FT-IR 分析,使用吡啶(Py)吸附来评估 MCM-22 和 20%硅钨酸/MCM-22 的 Lewis 酸(LA)和 Brønsted 酸(BA)位点。吡啶在 LA 位上的吸附峰与 BA 的吸附峰不同。一般认为,1 440~1 454 cm<sup>-1</sup>范围内的吸收带归因于 LA 位点上吡啶的配位键合;1 540~1 550 cm<sup>-1</sup>的吸收带显示 BA 位点上吸附的吡啶<sup>[27]</sup>。如图 5、图 6 所示,在 MCM-22 和 20%硅钨酸/MCM-22 的表面上可以观察到 LA 和 BA 位点。从表 3 中可以看出,硅钨酸的负载后,催化剂中 LA 的强度在下降,BA 的强度在上升,从而使得负载后的 MCM-22 中 BA:LA 的比例在上升。

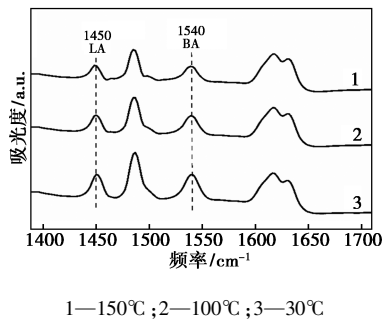


图 5 MCM-22 的吡啶红外光谱

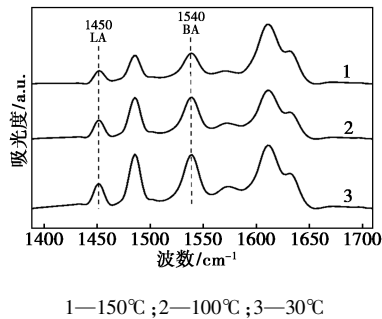


图 6 20%硅钨酸/MCM-22 的吡啶红外光谱

表 3 MCM-22 和 20%硅钨酸/MCM-22 催化剂上的酸密度分布

| 催化剂           | 温度  | B 酸面积 | L 酸面积 | B/L    |
|---------------|-----|-------|-------|--------|
| MCM-22        | 30  | 1.363 | 1.020 | 1.7692 |
|               | 100 | 0.973 | 0.702 | 1.8350 |
|               | 150 | 0.772 | 0.584 | 1.7501 |
| 20%硅钨酸/MCM-22 | 30  | 1.607 | 0.535 | 3.9768 |
|               | 100 | 1.245 | 0.444 | 3.7124 |
|               | 150 | 0.883 | 0.293 | 3.9899 |

2.2 不同种类催化剂对反应的影响

在原料比  $n(\text{AN}):n(\text{HCHO})=4:1$ 、催化剂用量  $w(\text{cat.}):w(\text{HCHO})=1:2$ 、120℃、4 h 的条件下,考

察不同催化剂在苯胺甲醛缩合反应中的性能,结果见表 4。从表中可以看出,在无催化剂的条件下,无 MDA 生成,但有其他物质生成。反应使用硅钨酸催化剂,其提供了 58.4% 的 MDA 产率和 84.2% 的 4,4'-MDA 选择性,但其溶于反应体系中,无法二次利用。这些结果都是合理的,苯胺甲醛是先发生非催化缩合,之后通过酸催化剂的进行重排反应的。

表 4 MDA 在酸催化剂和无催化剂催化下缩合反应的结果

| 催化剂           | $Y_{\text{MDA}}/\%$ | $S_{4,4'\text{-MDA}}/\%$ | $S_{2,4'\text{-MDA}}/\%$ | $S_{2,2'\text{-MDA}}/\%$ |
|---------------|---------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 10%硅钨酸/MCM-22 | 82.5                | 81.4                     | 16.6                     | 2.0                      |
| 20%硅钨酸/MCM-22 | 80.2                | 82.6                     | 15.5                     | 1.9                      |
| 30%硅钨酸/MCM-22 | 79.7                | 82.2                     | 16.0                     | 1.8                      |
| 40%硅钨酸/MCM-22 | 75.2                | 80.0                     | 17.9                     | 2.1                      |
| 50%硅钨酸/MCM-22 | 75.0                | 79.1                     | 19.0                     | 1.9                      |
| MCM-22        | 66.8                | 61.9                     | 31.2                     | 6.9                      |
| 无             | —                   | —                        | —                        | —                        |
| 硅钨酸           | 58.4                | 84.2                     | 15.3                     | 0.5                      |

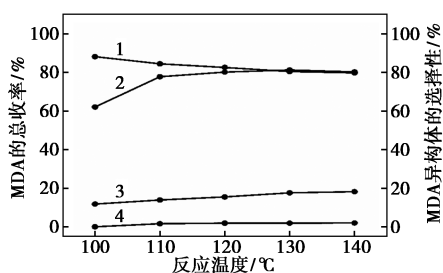
注:16 mmol 苯胺,4 mmol 甲醛水溶液(37%),61 mg,120℃,4 h。

硅钨酸浸渍到 MCM-22 上引起它们的酸性减弱(如 TPD 结果所示,表 2),因此,制备了一组 10%、20%、30%、40%和 50%的硅钨酸/MCM-22 在 MDA 的缩合中检查,以观察增加的负载对酸度-活性相关性的影响。结合表 4 所示,随着硅钨酸的负载量增多,其酸性在减弱,而 MDA 的产率在下降。其中 20%硅钨酸/MCM-22 的 MDA 产率为 80.2%,4,4'-MDA 的选择性为 82.6%,与 MCM-22 相比,其 MDA 的产率为 66.8%,4,4'-MDA 的选择性为 65.1%。4,4'-MDA 的选择性变高,其原因在于 B 酸的增多,L 酸的减少,从 B/L 的 1.8 左右上升至 3.9 左右(如吡啶红外结果所示,表 3),从而表明了硅钨酸/MCM-22 上高密度的 B 酸位点有利于 4,4'-MDA 的生成。接着对 20%硅钨酸/MCM-22 为催化剂的反应进行优化。

2.3 20%硅钨酸/MCM-22 催化剂反应条件优化

2.3.1 反应温度对反应的影响

在反应时间 4 h、原料比  $n(\text{苯胺}):n(\text{甲醛})=4:1$ 、催化剂用量  $w(\text{cat.}):w(\text{甲醛})=1:2$  的条件下,考察反应温度对 MDA 收率和 4,4'-MDA 选择性的影响,结果如图 7 所示。



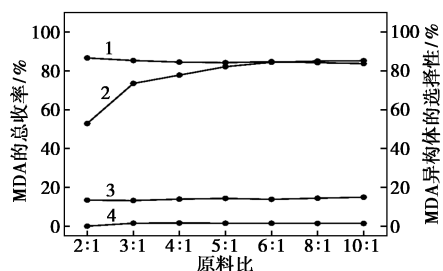
1—4,4'-MDA 选择性;2—MDA 总收率;3—2,4'-MDA 选择性;  
4—2,2'-MDA 选择性

图7 反应温度的优化

由图7可以观察到,随着反应温度的升高,MDA的总收率呈现逐渐上升的趋势,而4,4'-MDA的选择性则呈现出明显的下降趋势。具体而言,在反应温度为100℃时,4,4'-MDA的选择性达到最高值,但其对应的MDA总收率却最低;而当反应温度升高至140℃时,4,4'-MDA的选择性降至最低。这是因为在100℃时,反应速率较为缓慢,反应中间体向目标产物转化的效率较低,导致尽管4,4'-MDA的选择性较高,但整体MDA的收率偏低。当反应温度升高至110℃及以上时,反应速率加快,同时副反应加剧,尤其是2,4'-MDA异构体的生成量明显增加,从而造成4,4'-MDA的选择性下降。综合考虑,确定110℃为较优的反应温度。

### 2.3.2 原料摩尔比对反应的影响

在反应温度为110℃、反应时间4 h、催化剂用量 $w(\text{cat.}):w(\text{甲醛})=1:2$ 的条件下,考察原料摩尔比对MDA收率和4,4'-MDA选择性的影响,结果如图8所示。



1—4,4'-MDA 选择性;2—MDA 总收率;3—2,4'-MDA 选择性;  
4—2,2'-MDA 选择性

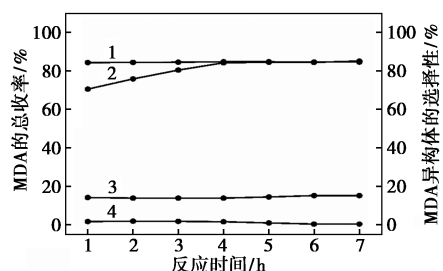
图8 原料摩尔比的优化

由图8可以观察到,随着苯胺与甲醛摩尔比的增大,MDA的总收率呈现逐渐升高的趋势,而4,4'-MDA的选择性则表现为先略有下降、随后趋于稳定的变化规律。当 $n(\text{苯胺}):n(\text{甲醛})=2$ 时,体系中甲醛的相对浓度较高,在此条件下,反应倾向于发生过度缩合,生成多核聚合物类副产物,从而导致

MDA的整体收率较低。随着苯胺比例的增加,有利于抑制深度缩合副反应的发生,进而促进MDA收率的稳步提升。综合考虑,确定原料比 $n(\text{苯胺}):n(\text{甲醛})=6:1$ 为较优的原料摩尔比。

### 2.3.3 反应时间对反应的影响

在反应温度为110℃、原料比 $n(\text{苯胺}):n(\text{甲醛})=6:1$ 、催化剂用量 $w(\text{cat.}):w(\text{甲醛})=1:2$ 的条件下,考察反应时间对MDA收率和4,4'-MDA选择性的影响,结果如图9所示。



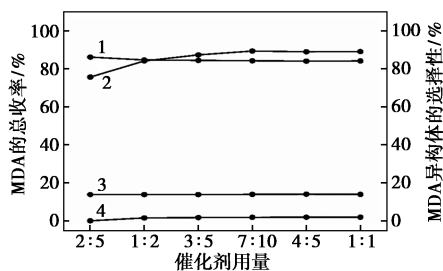
1—4,4'-MDA 选择性;2—MDA 总收率;3—2,4'-MDA 选择性;  
4—2,2'-MDA 选择性

图9 反应时间的优化

由图9可以观察到,随着反应时间的延长,MDA的总收率呈现先逐渐升高、随后趋于稳定的变化趋势,而4,4'-MDA的选择性在整个反应过程中基本保持恒定。当反应进行至6 h时,4,4'-MDA的收率达到最大值。在反应时间短于6 h的情况下,由于反应时间不足,反应中间体未能充分转化为目标产物,导致4,4'-MDA的收率相对较低;而当反应时间超过6 h后,MDA收率增长趋缓并趋于稳定,表明反应已基本达到平衡。综合考虑,确定6 h为较优的反应时间。

### 2.3.4 催化剂用量对反应的影响

在反应温度为110℃、反应时间6 h、原料比 $n(\text{苯胺}):n(\text{HCHO})=6:1$ 的条件下,考察催化剂用量对MDA收率和4,4'-MDA选择性的影响,结果如图10所示。



1—4,4'-MDA 选择性;2—MDA 总收率;3—2,4'-MDA 选择性;  
4—2,2'-MDA 选择性

图10 催化剂用量的优化

从图 10 所示的反应数据可以看出,随着催化剂用量的增加,MDA 的总收率呈现先逐渐升高、随后趋于稳定的变化趋势,而 4,4'-MDA 的选择性则先略有下降、随后趋于稳定的变化规律。当催化剂用量  $w(\text{cat.}):w(\text{HCHO})=7:10$  时,4,4'-MDA 的收率达到最大值。当催化剂用量低于该比例时,体系中催化活性位点的数量相对不足,导致反应速率受限,中间体的有效转化不充分,从而使得 MDA 及 4,4'-MDA 的收率均处于较低水平;而当催化剂用量进一步增加,即  $w(\text{cat.}):w(\text{HCHO})>7:10$  时,催化活性位点已足够多,反应体系趋于饱和,此时 MDA 和 4,4'-MDA 的收率基本不再显著提升,说明催化剂用量已达到较优水平。综合考虑,确定催化剂用量  $w(\text{cat.}):w(\text{HCHO})=7:10$  为较优的用量。

### 3 结论

采用等体积浸渍法制备硅钨酸/MCM-22 催化剂,用于催化苯胺甲醛缩合 4,4'-MDA。XRD、 $\text{N}_2$  吸附-脱附等表征表明随着硅钨酸负载量的增多,比表面积和孔容在不断减小,酸性在减弱,B 酸量在增加,L 酸密度在减少。在硅钨酸负载为 20% 时,经反应条件的优化:当  $n(\text{AN}):n(\text{HCHO})=6:1$ 、 $w(\text{cat.}):w(\text{HCHO})=7:10$ 、 $110^\circ\text{C}$ 、6 h 时,MDA 产率为 89.4%,4,4'-MDA 的产率 75.4%,选择性为 84.3%。与 MCM-22 分子筛相比,负载 20% 硅钨酸/MCM-22 催化剂由于具有更高的 Brønsted 酸位点密度,表现出更为优异的催化性能。该催化体系不仅制备工艺简便,而且能够在相对温和的反应条件下高效促进缩合反应的进行,展现出较为良好的催化活性与工业应用潜力。

### 参考文献

- [1] Tian J, An H, Cheng X, *et al.* Synthesis of 4,4'-methylenedianiline catalyzed by  $\text{SO}_3\text{H}$ -functionalized ionic liquids[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(31): 7571-7579.
- [2] Park S, Lee J, Cho M, *et al.* Understanding the Shape-memory mechanism of thermoplastic polyurethane by investigating the phase-separated morphology: A dissipative particle dynamics study[J]. *Polymer Testing*, 2024, 137: 108531.
- [3] Budelmann D, Schmidt C, Meiners D. Tack of epoxy resin films for Aerospace-grade prepregs: Influence of resin formulation, B-staging and Toughening[J]. *Polymer Testing*, 2022, 114: 107709.
- [4] Sanders D F, Guo R, Smith Z P, *et al.* Influence of polyimide precursor synthesis route and Ortho-position functional group on thermally rearranged (TR) polymer properties: Conversion and free Volume[J]. *Polymer*, 2014, 55(7): 1636-1647.
- [5] Santos A N B, Gouveia J R, Garcia G E S, *et al.* Self-healing epoxy coatings via microencapsulation of aromatic diisocyanate in lignin stabilized Pickering Emulsions [J]. *Next Materials*, 2024, 3: 100176.
- [6] Boros R Z, Koós T, Wafaa C, *et al.* A theoretical study on the phosgenation of methylene diphenyl diamine (MDA) [J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 706: 568-576.
- [7] 李芳, 王延吉, 苗静等. MDI 的非光气合成研究新进展[J]. *化学工业与工程*, 2006, 23(5): 458.
- [8] Zhao X, Wang Y, Wang S, *et al.* Synthesis of MDI from dimethyl carbonate over solid catalysts[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(21): 5139-5144.
- [9] Van den Berg H, Van der Ham L, Gutierrez H, *et al.* Phosgene free route to Methyl Diphenyl Diisocyanate (MDI): A technical and economical Evaluation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 207/208: 254-257.
- [10] Cotaarca L, Geller T, Répási J. Bis (trichloromethyl) carbonate (BTC, Triphosgene): A safer alternative to phosgene [J]. *Organic Process Research Development*, 2017, 21(9): 1439-1446.
- [11] Zhao X, Kang L, Wang N, *et al.* Synthesis of methyl N-phenyl carbamate catalyzed by ionic Liquid-promoted zinc acetate[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, 51(35): 11335-11340.
- [12] Zhao X, Hu L, Geng Y, *et al.* The structure of acidified ionic liquid [emim]BF<sub>4</sub> and its catalytic performance in the reaction for 4,4'-MDC Synthesis [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 276(1/2): 168-173.
- [13] Qiu Z, Wang J, Kang M, *et al.* Formation of intermediate and By-products in synthesis of 4,4'-methylenedimethyldiphenylcarbamate [J]. *Catalysis Letters*, 2008, 124(3/4): 243-249.
- [14] Pei Y, Li H, Liu H, *et al.* Kinetic study of methoxycarbonylation of methylene dianiline with dimethyl carbonate using lead acetate catalyst[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(4): 1955-1961.
- [15] Zahrtmann N, Claver C, Godard C, *et al.* Selective oxidative carbonylation of aniline to diphenylurea with ionic liquids [J]. *Chem-CatChem*, 2018, 10(11): 2450-2457.
- [16] Chen B, Chuang S S C.  $\text{CuCl}_2$  and  $\text{PdCl}_2$  catalysts for oxidative carbonylation of aniline with Methanol[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 195(1/2): 37-45.
- [17] 高俊杰, 李会泉, 张懿, 等. MDI 清洁合成工艺研究进展[J]. *化工进展*, 2009, 28(2): 309-315.
- [18] Cheung K Y, Marquez C, Tomkins P, *et al.* Lewis acid solid catalysts for the synthesis of methylenedianiline from aniline and Formaldehyde[J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 400: 114-123.
- [19] Kugita T, Hirose S, Namba S. Catalytic activity of zeolites for synthesis reaction of methylenedianiline from aniline and Formaldehyde [J]. *Catalysis Today*, 2006, 111(3/4): 275-279.
- [20] 胡国波. 苯胺甲醛缩合反应合成二氨基二苯甲烷固体酸催化剂的制备及性能研究[D]. 杭州: 中国计量学院, 2012.

(下转第 198 页)

SEM 与 BET 分析表明, DY 的加入能形成更薄、更致密、孔隙更细的滤饼, 有效封堵渗流通道。EDS 分析证实了 DY 分子成功吸附在黏土颗粒上。粒度分析表明, 在 2.5% 加量下, 颗粒平均粒径 ( $D_{\text{mean}} = 14\ 189.2\ \text{nm}$ ) 符合“1/3~2/3”理想封堵理论, 实现了桥接与填充的最佳平衡。Zeta 电位分析表明, DY 能提高黏土颗粒表面的负电荷, 增强静电斥力, 从而改善颗粒分散稳定性, 利于形成致密滤饼。

### 参考文献

- [1] Guo X S, Hu D F, Li Y P, *et al.* Theoretical progress and key technologies of onshore ultra-deep oil/gas exploration[J]. *Engineering*, 2019, 5(3): 458–470.
- [2] Wang B, Gong S L, Shi C L, *et al.* Study on preparation and mechanism of high temperature and high salt resistance fluid loss reducer[J]. *ACS Omega*, 2025, 10(7): 7172–7180.
- [3] Li X R, Bai Y, Gu D, *et al.* Application of graphene oxide/polymer composites as filter loss reduction agents with water-based drilling fluids[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2025, 142(17): 56791–56804.
- [4] Tian M, Yang C, Huang Q, *et al.* Synthesis and evaluation of high-temperature-resistant and environmentally friendly polymer filter loss additives[J]. *Polymers*, 2025, 17(6): 792–813.
- [5] 王中义, 孙金声, 黄贤斌, 等. LCST 型温度敏感聚合物的研究及其在钻井液领域的应用进展[J]. *精细化工*, 2024, 41(10): 2103–2119.
- [6] Oladipo I O, Faraji F, Habibi H, *et al.* Feasibility study of biodegradable vegetable peels as sustainable fluid loss additives in water-based drilling fluids[J]. *J-Multidisciplinary Scientific Journal*, 2025, 8(1): 10–37.
- [7] Nwiyoronu J K, Onojake M C, Oriji G O, *et al.* Evaluation of shell powders of bush mango and hamburger bean as eco-friendly fluid loss control additives in water-based drilling mud[J]. *Discover Applied Sciences*, 2024, 6(10): 544–552.
- [8] Xiong D M, Han X. Particular pollutants, human health risk and ecological risk of oil-based drilling fluid: A case study of Fuling shale gas field[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2023, 45(3): 981–995.
- [9] Ogeleka D F, Tudararo-aherobo L E. Short-term toxicity of oil-based drilling fluid to the brackish-water shrimp *Palaemonetes africanus* [J]. *African Journal of Aquatic Science*, 2011, 36(1): 109–112.
- [10] Li Q, Luo X, Liu F B, *et al.* Revitalizing biopolymers to prepare temperature-resistant and salt-tolerant filtrate reducer by combining light-driven lignin depolymerization and subsequent photopolymerization on MIL-100(Fe)-NH<sub>2</sub>(20) photocatalyst[J]. *Macromolecules*, 2024, 279(4): 135492–135504.
- [11] Khan A M, Lalji M S, Ali I S, *et al.* Application of hydrothermal synthesized titanium dioxide-doped multiwalled carbon nanotubes on filtration properties-response surface methodology study[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(32): 34765–34776.
- [12] Liu Y L, Djouonkep W D L, Yu B, *et al.* Preparation of ultra-high temperature resistant cyclodextrin-based filtration loss reducer for water-based drilling fluids[J]. *Molecules*, 2024, 29(12): 2933–2949.
- [13] Li J, Ji X Y, Ni X X, *et al.* A micro-crosslinked amphoteric hydrophobic association copolymer as high temperature- and salt-resistance fluid loss reducer for water-based drilling fluids[J]. *Petroleum Science*, 2024, 21(3): 1980–1991.
- [14] Li X J, Yin H, Zhou S M, *et al.* The development of anti-salt fluid loss additive for cement-metakaolin slurry with semi-saturated/saturated saline water: The application of maleic anhydride[J]. *Processes*, 2024, 12(2): 1–17.
- [15] 崔彦琦, 于洪江, 雷亮, 等. 水基钻井液复合纳米成膜封堵剂的制备及性能[J]. *精细化工*, 2024, 41(9): 2031–2037.
- [16] Balaga K D, Mondal J, Kulkarni D S. Performance analysis and degradation mechanism of acrylamide co-polymer as rheology and filtrate reducers in different salt aqueous-based drilling mud systems at high-temperature conditions[J]. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 2024, 14(8/9): 2555–2568.
- [17] Yan Y, Hou Q, Zhang Y, *et al.* A molecular dynamics simulation study on the inhibition performance controlled by salt concentration[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 715: 335–340.
- [18] Yao M, Wang D Y, Zhao M. Element analysis based on energy-dispersive x-ray fluorescence[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, 2015: 1–7.
- [19] Delavari A, Baltus R. The effect of the pore entrance on particle motion in slit pores: Implications for ultrathin membranes[J]. *Membranes*, 2017, 7(3): 42–56.
- [20] Olivaria F D, Escalante M J, Robinson M G K, *et al.* Physicochemical and microstructural characteristics of sulfated polysaccharide from marine microalga[J]. *Analytica*, 2023, 4(4): 527–537. ■
- [21] 程晓猛. 杂多酸(盐)与负载型杂多酸催化 4,4'-二氨基二苯甲烷合成反应研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2016.
- [22] Yandratı L P, Kaladi S S, Gundebayina R, *et al.* Tailoring Cu immobilized MCM-41-based mesostructured catalysts for selective hydrogenolysis of biomass-derived Furfural[J]. *Catalysis Communications*, 2024, 187: 106898.
- [23] 魏远航. 硅钨酸改性 CeO<sub>2</sub> 催化剂催化氧化氯苯研究[D]. 沈阳: 沈阳化工大学, 2021.
- [24] Toprakçı İ, Özdemir H, Öksüzömer M A F, *et al.* H-MCM-22 synthesis, characterization, and application: Performance for the removal of diclofenac from aqueous solution[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 14(24): 31643–31652.
- [25] 高玉芳, 侯楠, 梁亚凝, 等. 纳米薄层 MCM-22 分子筛合成及其三甲苯异构化催化性能[J]. *无机化学学报*, 2024, 40(6): 1079–1087.
- [26] 韩文雯. MCM-22 分子筛的合成、改性及烷基化反应性能[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2017.
- [27] Tran A V, Lee H J, Baik J H, *et al.* Montmorillonite K30 supported tungstophosphoric acid as an efficient catalyst for condensation reaction of methyl N-phenylcarbamate for generating diurethane[J]. *Catalysis Letters*, 2021, 152(7): 2206–2214. ■

(上接第 191 页)