

由烯烃直接胺化合成脂肪胺的研究进展

白国义 李 阳 闫喜龙 陈立功

(天津大学药物科学与技术学院, 天津 300072)

摘要: 烯烃与氨或胺直接胺化合成脂肪胺的反应在热力学上是有利的,但在动力学上需要适宜的催化剂进行活化。多种均相催化剂和多相催化剂已被尝试用于此反应,其中酸性沸石催化剂在催化氨与小分子烯烃(主要是乙烯和异丁烯)的反应中表现出了较好的活性和很高的选择性,且清洁无污染。提出应通过对此反应机理的深入研究以筛选出新的、高选择性的沸石催化剂以提高反应的转化率。

关键词: 脂肪胺; 烯烃; 直接胺化; 酸性沸石; 催化剂

中图分类号: TQ226.32; TQ426.94

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)05-0013-03

Progress in direct amination of alkenes to aliphatic amines

BAI Guo-yi, LI Yang, YAN Xi-long, CHEN Li-gong

(College of Pharmaceuticals and Biotechnology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The reaction between ammonia or amines and alkenes is thermodynamically beneficial, but requires dynamic activation by special catalysts. Both homogeneous and heterogeneous catalysts have been tried to effect these reactions. The acidic zeolites are reported to show moderate reactivity and high selectivity in the reaction of ammonia with low molecular weight alkenes, mainly ethylene and isobutene. Furthermore, this process is clean. More research work is needed to ascertain the reaction mechanism to develop new, highly selective zeolite catalysts to increase the conversion of the alkenes.

Key words: aliphatic amine; alkene; direct amination; acidic zeolite; catalyst

有机脂肪胺及其衍生物是一类重要的化工原料,广泛应用于医药、农药、日用化学品及石油化工等众多领域且需求量巨大^[1]。半个世纪以来,国内外在此领域已进行了广泛的研究,开发了一系列以醇、醛、酮、烯烃、腈、羧酸等为原料的合成路线,其中通过烯烃的直接胺化反应合成脂肪胺的方法能够直接形成碳氮键,具有最大的原子效率,在工业上和有机合成方法上都具有十分重要的意义。

烯烃与氨(胺)的反应在热力学上是有利的,但当缺乏适宜的催化剂时,反应速度极慢且选择性很差^[2-3]。通常活化此反应的途径有以下 2 条:①通过活化碳碳双键使之更加亲电,从而有利于氨(胺)的亲核进攻;②通过活化氨(胺),使其更加亲核或者更加亲电,从而可以与未活化的烯烃反应。基于此,近几十年来开发了众多类型的催化剂用于烯烃的直接胺化反应,大体上可以分为均相催化剂和多相催化剂两大类。

1 均相催化剂

1.1 碱金属催化剂

碱金属及其氢化物、胺化物均可以通过与氨反应形成氨负离子以提高其亲核能力,以实现烯烃的直接胺化反应^[4]。美国 Du Pont 公司^[5]首先报道了使用碱金属或其氢化物为催化剂在高温和高压下催化氨或胺与 C_{2~6} 的烯烃的液相加成反应,但反应压力高达 80~120 MPa,且反应单程转化率仅为 30% 左右。Howk 等^[6]报道了使用锂、钠、钾及其氢化物为催化剂催化乙烯的直接胺化反应,生成一乙胺、二乙胺和三乙胺的混合物,总收率为 66%,并发现加入二苯甲酮对反应有利,但反应仍需较高压力下进行,且选择性较差。Pez 等^[7]的研究发现当使用金属的胺化物为催化剂时,能够使反应在较低温度和压力下进行。例如,他们以 LiNEt₂ 为催化剂,在 70~90℃ 和 0.6~1 MPa 下,催化二乙胺与乙烯的反

收稿日期:2003-10-23;修回日期:2004-03-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29876028)

作者简介:白国义(1975-),男,博士后;陈立功(1962-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事药物和精细化工中间体的合成研究,通讯联系人,022-27406314,lgchen@tju.edu.cn。

应取得了不错的反应结果,并确定了胺负离子向烯烃进攻是此反应的控制步骤。但总体来说,这类催化剂对链烯的直接胺化反应催化效果较差,而对苯乙烯等芳香烯烃具有较高的反应活性。

1.2 铵盐催化剂

美国 Pennwalt 公司^[8]采用卤化铵为催化剂进行烯烃的直接胺化反应,所采用的链烯主要是乙烯、丙烯和异丁烯。在最佳条件下,异丁烯的转化率为 13.8%,叔丁胺的选择性为 100%。法国 Atochem 公司^[9]采用硫酸铵为催化剂在常压下进行异丁烯的胺化反应,反应在有水存在条件下进行,有 35% 的原料转化为叔丁胺,还有一定量叔丁醇生成,并推测叔丁胺的生成可能部分经历了叔丁醇中间体的历程。但我们认为此反应是水与氨竞争进攻烯烃在铵盐的催化作用下形成的碳正离子中间体,所以生成叔丁胺和叔丁醇 2 种产物。此外, Pennwalt 公司^[10]还以碘化铵为催化剂,在光照条件下进行的烯烃直接胺化反应,此反应与前二者不同,属于自由基反应,虽然原料的转化率相对较低,但反应选择性(99%)明显高于前者。

1.3 过渡金属催化剂

根据文献[3-4, 11-12]报道,用于烯烃胺化的过渡金属催化剂很多,根据反应的历程不同,可以分为以下几大类。

1.3.1 过渡金属离子活化的烯烃中间体历程

在这一类过渡金属催化剂中,它们的金属阳离子通过与烯烃作用首先形成 π 络合物,然后在氨或胺的进攻下形成不稳定的 σ 烷基金属络合物,最后脱金属得到相应的胺。这类催化剂是通过金属阳离子与碳碳双键的络合作用使烯烃更加亲电,从而活化了烯烃使氨(胺)的亲核进攻成为可能。钯、铂、汞、铊等一系列过渡金属络合物催化剂均可通过此历程催化烯烃的直接胺化反应。例如, Akermark 等^[13]采用 PdCl_2 的二苯胍络合物为催化剂,在低温下对丁烯等链状烯烃和五元到七元环状烯烃的胺化反应进行了研究,取得了令人满意的试验结果,反应收率最高可达到 90%,并总结了立体效应对产物分布的影响。Panunzi 等^[14]则以 PtCl_2 的络合物为催化剂对乙烯、丙烯和丁烯的胺化反应进行了研究,并通过 X 射线衍射和核磁等技术研究了反应的历程。此催化剂的活性较高,但选择性差,只有对乙烯的选择性达到了 68%,对其他烯烃则形成了多种胺的混合物。但此类催化剂成本较高,受配位体结构的影响较大,并常伴随一些副反应的发生。

1.3.2 光敏反应的自由基历程

在光照条件下,激发态的汞金属可以催化氮氢键的均裂而得到氢自由基和胺自由基,前者与烯烃加成得到烷基自由基,再与后者反应就得到了相应的胺。此反应完全遵从 Markovnikov 规则,产物具有良好的位置选择性,当原料为端位烯烃时仅得到 2-位胺化的产物。只是在此反应条件下,容易发生烯烃的聚合反应,尤其是当使用氨作为反应试剂时,将主要得到乙烯二聚的产物^[12]。

1.3.3 其他

此外,铈、铊、钇、铁等过渡金属也常被用于烯烃的直接胺化反应。例如, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 催化剂能够催化乙烯与仲胺的反应,使其在比较温和的条件下进行,收率最高为 54%;而钇和铁的络合物能够催化烯烃与脂肪胺或芳香胺类化合物的反应,虽然收率较低,但反应具有良好的选择性。

总之,均相催化剂在烯烃的直接胺化反应中应用较为广泛,但催化剂成本较高,且后处理复杂,容易污染环境,在链烯中只对乙烯的催化效果较佳。因此,此类催化剂目前只用于实验室研究,没有工业化的报道。

2 多相催化剂

2.1 负载型过渡金属催化剂

在早期的文献中^[4],有人报道了采用负载型过渡金属催化剂对烯烃直接胺化反应的研究结果,所采用的催化剂包括负载在硅藻土上的钴和镍的氧化物、负载在玻璃丝上的钯或铂、负载在三氧化二铝上的钯或铂或铈等金属的有机或无机衍生物等。但在他们的研究中,催化剂的活性低,原料转化率也很低,反应产物容易脱氢得到相应的腈,反应选择性差,而且所适用的烯烃范围很窄,只适用乙烯、丙烯、十二烯等少数几个烯烃。

2.2 酸性沸石催化剂

20 世纪 80 年代初,酸性沸石催化剂被应用于烯烃的直接胺化反应中,并取得了令人振奋的试验结果。此类催化剂利用沸石本身所特有的酸性和择形特性,活化了烯烃并使反应的热力学平衡向有利于胺生成的方向移动,从而有效地提高了目标产物的收率。

早期的研究主要集中在乙烯的直接胺化反应上, Deeba 等^[15-17]的研究结果表明,小孔径或中孔径的酸性沸石,如毛沸石、斜发沸石等对乙烯的直接胺化反应具有很高的选择性,而大孔径的沸石,如 A

型、X型、Y型和RE-Y型沸石的选择性则相对较差,他们把造成这种差异的原因归结为小孔径的沸石具有更多的强酸性位点。据报道这类沸石催化剂在高温下具有良好的使用寿命,例如酸性毛沸石的失活速率很低,他们也把原因归结为催化剂所具有的小孔径特性,这种特性有效地抑制了烯烃的聚合等副反应,延长了催化剂的使用寿命。他们还使用脱铝的酸性毛沸石对C₂₋₈链烯,特别是异丁烯的胺化反应进行了研究,取得了不错的研究结果。

美国Texaco Chemical公司^[18-19]使用脱铝酸性Y沸石和β沸石及金属改性的β沸石催化C₂₋₁₀的烯烃与氨或伯胺反应,高选择性、高收率地合成烷基胺,特别是叔丁胺。在最佳反应条件下,当异丁烯的转化率为14%时,叔丁胺的选择性大于99%。

德国BASF公司在烯烃的直接胺化反应方面做了大量的研究工作。使用活性组分为硼硅、硼锆、铁硅的Pentasil型沸石催化剂对胺或氨与C₂₋₁₀的烯烃,特别是乙烯、丙烯和异丁烯的直接胺化反应进行了研究,发现使用此类催化剂对乙烯的催化效果较差,转化率较低;而对异丁烯的转化率相对较高,且选择性在95%以上^[20-22]。使用β沸石、ZSM-5沸石、黏土等一系列催化剂对烯烃直接胺化反应的研究结果,他们在叔丁胺的合成方面取得了突破性的进展:当使用一种含硼的β沸石催化剂,在压力为28 MPa,温度为260℃,异丁烯的空速为0.5 g/(g·h)时,叔丁胺的质量收率可达25.86%^[23-25]。对小分子烯烃的直接胺化反应进行了系统研究,使用的催化剂是通过添加金属或含磷化合物而自行合成的一系列改性的酸性沸石催化剂,如SSZ-37、MCM-49、MCM-56、NU-85、ERB-1、NU-87等,通过对沸石自身的结构、酸性等特性的优化,使其在异丁烯直接胺化合成叔丁胺的反应中取得了令人满意的结果:在1.5 g/(g·h)较高的原料气空速下,叔丁胺的质量收率大于20%,反应选择性接近100%^[26-30]。使用此工艺进行叔丁胺的生产具有工艺流程简单、反应选择性好、产品容易分离、催化剂使用寿命长等优点,在经济成本上极具竞争力,缺点是反应条件苛刻,需要高温高压。与现有的采用Ritter反应的工艺相比,其反应步骤少,不会产生剧毒的氰化物,清洁无污染,属于绿色化工,并已应用于生产^[31-32]。

3 结语

综上所述,烯烃的直接胺化反应是制备脂肪胺的一种非常有前途的方法。一系列的催化剂已经被

开发并用于此反应,其中,均相催化剂应用较广泛,但催化剂成本较高且分离困难,目前只用于实验室研究;在多相催化剂中,过渡金属催化剂的活性较差,而酸性沸石催化剂对小分子烯烃,特别是乙烯和异丁烯的直接胺化反应具有较好的活性和很高的选择性,产物易于分离,而且清洁无污染,符合环境保护的要求,属于绿色化工,应是此领域的研究方向。因此,通过对反应机理的深入研究,开发出新型的、高效的酸性沸石催化剂以提高反应的转化率,并降低反应的压力,将具有重要的理论和实际意义。

参考文献

- [1] 魏文德. 有机化工原料大全[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [2] Koch H F, Girard L A, Roundhill D M. [J]. *Polyhedron*, 1999, 18(17): 2275 - 2279.
- [3] Gasc M B, Lattes A, Perie J J. [J]. *Tetrahedron*, 1983, 39(5): 703 - 731.
- [4] Brunet J J, Neibecker D, Niedercorn F. [J]. *Journal of Molecular Catalysis*, 1989, 49(3): 235 - 259.
- [5] E I du Pont de Nemours & Co. Preparation of amines[P]. US 2501509, 1950 - 03 - 21.
- [6] Howk B W, Little E L, Scott S L, et al. [J]. *J Am Chem Soc*, 1954, 76(2): 1899 - 1902.
- [7] Pez G P, Galle J E. [J]. *Pure Appl Chem*, 1985, 57(12): 1917 - 1926.
- [8] Pennwalt Corp. Preparation of amines from olefins using ammonium halide catalysts[P]. EP 200923A2, 1986 - 11 - 12.
- [9] Atochem. Process for manufacturing amines from olefins[P]. US 4937383, 1990 - 06 - 26.
- [10] Pennwalt Corp. Photochemical process for preparing amines[P]. US 4483757, 1984 - 11 - 20.
- [11] Roundhill D M. [J]. *Chemical Reviews*, 1992, 92(1): 1 - 27.
- [12] Roundhill D M. [J]. *Catalysis Today*, 1997, 37(2): 155 - 165.
- [13] Akermark B, Baechvall J E, Hegedus L S, et al. [J]. *J Organometal Chem*, 1974, 72(1): 127 - 138.
- [14] Panunzi A, Renzi A D, Paiaro G. [J]. *J Am Chem Soc*, 1970, 92(11): 3488 - 3489.
- [15] Air Prod & Chem. Amines via the amination of olefins using select zeolites[P]. EP 77016A1, 1983 - 04 - 20.
- [16] Deeba M, Ford M E. [J]. *J Org Chem*, 1988, 53(19): 4594 - 4596.
- [17] Air Prod & Chem. Amines via the amination of olefins using dealuminated zeolites[P]. EP 305564A1, 1989 - 03 - 08.
- [18] Texaco Chemical. Alkylamine synthesis over dealuminated γ-type zeolites[P]. EP 587424A1, 1994 - 03 - 16.
- [19] Texaco Chemical. Tert-butylamine synthesis over zeolites beta[P]. CA 2092964A1, 1994 - 06 - 04.
- [20] BASF AG. Process for preparing amines[P]. EP 133938A2, 1985 - 03 - 13.
- [21] BASF AG. Preparation of tert-butylamine from isobutene[P]. US 4929758, 1990 - 05 - 29.

混合液硝化,收率在90%以上^[1-3,14]。该法由于混酸的浓度高,吸水能力强,有利于硝化反应的进行。但反应生成的废酸需用大量碱中和,污染严重;且由于产品极性较强,溶解度较大,溶剂萃取效果差,造成收率偏低。因此有学者提出采用硝酸盐代替发烟硝酸进行硝化,该过程收率在90%左右^[11,15]。金属硝酸盐可在比较温和的条件下进行反应,并可提高硝化产物中对位异构体的生成比例。但金属硝酸盐作硝化剂要求原料严格无水,只有将氮氧化吡啶高真空精馏后才能获得较高收率。因此,选择适宜的硝化剂,是提高合成收率、减少有机溶剂用量和降低废水处理的关键。

1.1.3 氨基吡啶的制备

由于硝基氮氧化吡啶的制备工艺大体相同,所以对氨基吡啶合成路线的研究主要集中在对硝基吡啶的还原过程。根据采用的还原剂不同该过程分为金属还原法、催化加氢还原法和电化学还原法。

(1) 金属还原法

将硝基还原为氨基最常用的方法就是金属还原法^[2,5-6,15-18],常用的金属有铁粉、锡粉、锌粉、钛以及低价的氯化锡、氯化钛等物质。国内一般都采用铁粉和盐酸或醋酸体系来实现4-硝基氮氧化吡啶的还原,该法氨基吡啶的收率一般都在85%以上。国外M. Malinowski等采用低价的金属钛浆状物或它的氯化物对硝基氮氧化吡啶进行还原,产品收率在90%以上^[16]。采用金属还原硝基化合物的工艺产物收率较高,过程较简单,技术较为成熟,但反应结束后易形成浆状物,生产上处理难度大,环境污染和设备腐蚀严重;且反应结束后,为将产物分离出来须采用低沸点有机化合物,从而造成溶剂的挥发,成本增加。采用金属钛浆状物或它的氯化物还原硝基氮氧化吡啶的工艺,虽然可得到高收率的产品,但催化剂的制备较难,需要在无水条件下进行,且对原料纯度要求较高,不利于工业化生产。

(上接第15页)

- [22] BASF AG. Production of amines from an olefin and ammonia or a primary or secondary amine[P]. US 4929759, 1990-05-29.
- [23] BASF AG. Process for the preparation of amines from olefins using pillared clays[P]. EP 752411A2, 1997-01-08.
- [24] BASF AG. Process for aminating a mixture obtained in cracking a mineral oil fraction with ammonia or a primary or secondary amine over specific heterogeneous catalysts[P]. US 5763668, 1998-06-09.
- [25] BASF AG. Preparation of amines from olefins over boron beta-zeolites [P]. US 6143934, 2000-11-07.
- [26] BASF AG. Preparation of amines from olefins over zeolites of the type SSZ-37[P]. US 5739405, 1998-04-14.

(2) 催化加氢还原法

鉴于铁粉还原带来的诸多缺点,国内外学者提出催化加氢4-硝基氮氧化吡啶的方法,并取得了良好效果^[17-19]。常用的加氢催化剂有PtO₂、Raney镍、Pd/C、TiCl₄-LiAlH₄及Pd/Al₂O₃。主要是由于该类催化剂活性较高,选择性好且PtO₂、Raney镍对氮氧键具有较好的还原能力。薛勇等^[18]研究了在HCOONH₄-Pd/C条件下,常压催化加氢制备4-氨基吡啶,收率为90%。赵岷等^[14]采用Pd/Al₂O₃作催化剂,无水乙醇作溶剂,催化合成了4-氨基吡啶,收率为85.6%。

催化氢化法较之金属还原法有了较大的飞跃,但因PtO₂或Pd/Al₂O₃作催化剂的成本较高,不宜在工业上大量使用;Raney镍易中毒,较难重复使用,使生产成本增加;采用Pd/C作催化剂,乙醇作溶剂,还原氮氧键有一定困难,并且采用贵金属作催化剂的成本较高。因此从总体上说,采用催化加氢法制备4-氨基吡啶能否有效回收贵金属催化剂,降低生产成本是关键。

(3) 电化学还原法

作为“绿色化学”过程重要分支的电化学引起了人们的关注。J. Hranilovic等^[20]曾采用汞作阴极,铂丝作阳极,在酸性体系中对吡啶类氮氧化物的电化学还原过程进行研究,4-氨基吡啶的收率为59.5%,电流效率为30%~35%。笔者在自制的H型阳离子隔膜电解槽中以钛基二氧化铅为阳极,铅粒为阴极,10%的硫酸为阳极液,硫酸铵为支持电解质,pH值为3,质量分数为1%的4-硝基氮氧化吡啶水溶液为阴极液,电解温度50℃及4.4V槽压下电解还原。4-氨基吡啶的收率为88.2%,电流效率为44.1%。

1.2 异烟酰胺法

郑嗣华等^[21]以异烟酸为原料,经酯化、酰胺化及霍夫曼降解合成了4-氨基吡啶,总收率可达50%

- [27] BASF AG. Preparation of amines from olefins on zeolites of the MCM-49 or MCM-56 type[P]. US 5840988, 1998-11-24.
- [28] BASF AG. Preparation of amines from olefins over NU-85 zeolites[P]. US 5874621, 1999-02-23.
- [29] BASF AG. Preparation of amines from olefins on boron-MCM-22 or ERB-1 zeolites[P]. US 5877352, 1999-03-02.
- [30] BASF AG. Preparation of amines from olefins over zeolites having an NES structure[P]. US 6350914B1, 2002-02-26.
- [31] Hölderich W F, Heitmann G. [J]. Catalysis Today, 1997, 38(2): 227-233.
- [32] Hayes K S. [J]. Appl Catal A: General, 2001, 221(1-2): 187-195.