

Diss. ETH Nr. 12527

Zeolith-katalysierte Umlagerung von Anilin

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

Doktor der Naturwissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Andreas Paul Alfred Tschumper

Dipl. Chem. ETH Zürich

geboren am 28. August 1968

von Nesslau (SG)

angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. R. Prins, Referent

Prof. Dr. A. Baiker, Korreferent

Zürich 1998

Zusammenfassung

Die Umlagerung von Anilin über einem sauren Zeolithen wie H-ZSM-5 liefert als Hauptprodukt 2-Methylpyridin, oder α -Picolin. Damit die Reaktion ablaufen kann, muss Ammoniak als Co-Katalysator in einem optimalen Verhältnis zum Edukt Anilin zugeführt werden. Die Reaktion wurde in einem kontinuierlichen Durchflussreaktor bei relativ drastischen Reaktionsbedingungen wie einer Temperatur von 400°C und einem Totaldruck von 75 bar durchgeführt, dabei wurde mit hohen NH_3 -Drücken zwischen ca. 5 bis über 50 bar gearbeitet.

Diese Umlagerung kann sehr selektiv durchgeführt werden, d.h. andere Methylpyridine konnten nicht beobachtet werden. Die erzielten Selektivitäten $S_{\alpha\text{-Picolin}}$ betragen durchwegs ca. 85% oder noch mehr. Dies ist eine direkte Folge des komplexen Mechanismus der Reaktion, bei dem als Zwischenprodukt eine offenkettige Verbindung entsteht, die nach einer Reorientierung den Ring wieder schliesst, was direkt zum in 2-Stellung substituierten Pyridin führt. Die Ausbeute des Umlagerungsproduktes ist sehr stark vom Ammoniakdruck abhängig, als Nebenreaktionen treten bei einem tiefen NH_3 -Druck die Kondensation von zwei Anilinmolekülen zu Diphenylamin auf, umgekehrt wird bei zu hohen NH_3 -Drücken die Zersetzung zu Acetonitril und in der Folge davon auch die Methylierung von Anilin zu Toluidinen wichtig. Sowohl eine Erhöhung der Verweilzeit τ im Reaktor als auch des Eduktpartialdrucks p_{Anilin} haben einen positiven Einfluss auf die Ausbeute der Umlagerung, wenn auch viel weniger prominent als jene des Ammoniakdrucks.

Reaktionen bei denen entweder das Edukt Anilin oder aber der Co-Katalysator Ammoniak variiert wurden, sollten endgültigen Aufschluss über den tatsächlich ablaufenden Mechanismus geben. Mit dem eingesetzten N-Methylanilin konnte wie erwartet kein α -Picolin festgestellt werden, womit der in der Literatur vorgeschlagene Reaktionsweg erhärtet werden konnte. Pyrrol als Co-Katalysator zeigte ebenfalls keine Umlagerung, was aber auf die Reaktionsträgheit des Aromaten zurückzuführen ist, im Gegensatz dazu trat bei Piperidin α -Picolin in hohen Ausbeuten auf, das aber ein direktes Reaktionsprodukt der eingesetzten Base war. Dabei traten Koksablagerungen auf dem Katalysator als Methylierungssagens für das aus der Piperidinedehydrierung gebildete Pyridin auf.

Die kinetische Analyse der Anilinumlagerung führte zu einem modifizierten Langmuir-Hinshelwood Modell, bei dem ein Co-Adsorptionskomplex zwischen Anilin und Ammoniak auf der Katalysatoroberfläche als reaktive Spezies für diese bimolekulare Reaktion postuliert wurde. Ein klassischer Ansatz bei dem die beiden Basen auf separaten Säurezentren des Zeolithen adsorbieren wurde ausgeschlossen, weil durch die Protonierung der Aminofunktion auf dem Zeolithen die Nucleophilität der Reaktanden verlorenght und diese bei hohen Si/Al-Verhältnissen der eingesetzten H-ZSM-5 auch zu weit auseinanderzuliegen kämen, um miteinander zu reagieren.

Die hohen Ammoniakdrücke die für diese Umlagerung notwendig waren, legten es nahe eine Adsorption von Ammoniakclustern in Betracht zu ziehen, bei der mehrere NH_3 -Moleküle an einem einzelnen aktiven Zentrum adsorbieren. Durch Vergleich der berechneten Daten der unterschiedlichen postulierten Modelle mit den experimentell gemessenen Werten, stellte sich jenes Modell, bei dem eine Vierfach-Adsorption von Ammoniak auftritt, als das die Experimente am besten beschreibende Adsorptionsmuster heraus. Dies wird auch durch theoretische Berechnungen gestützt, die gezeigt haben, dass bei hoher Porenkonzentration von NH_3 , dieser auf einem Zeolithen als NH_4^+ -Ion vorliegt, bei dem drei Protonen in den Porenhohlraum zeigen. Somit ergibt sich die Möglichkeit über Wasserstoffbrückenbildung noch drei weitere Ammoniakmoleküle anzulagern.

Der Einsatz von schwächer sauren Metallosilicaten führte zu unterschiedlichen Ergebnissen. Ein Ga-MFI zeigte eine grössere Aktivität, welche sowohl auf eine höhere Oberflächenbedeckung als auch auf eine grössere Geschwindigkeitskonstante zurückzuführen ist. Erst bei höheren Eduktpartialdrücken p_{Anilin} gleichen sich die Ausbeuten über H-ZSM-5 und dem Gallosilicat an. Der noch schwächer saure B-MFI zeigte eine zu schwache Aktivität um signifikante Mengen an α -Picolin zu produzieren und ein Fe-MFI war unter den angewendeten Reaktionsbedingungen nicht stabil. Es trat eine Ammonolyse der anfänglich im Gerüst eingebauten Fe^{3+} -Ionen auf, was nach wenigen Stunden zu einem katalytisch inaktiven Material führte.

Abstract

The rearrangement of aniline to 2-methylpyridine or α -picoline as the main product, can be carried out over an acidic zeolite such as H-ZSM-5. The reaction only takes place in the presence of ammonia, which acts as a co-catalyst. The reactions were carried out in a continuous flow reactor at rather severe conditions of 400°C and a total pressure of 75 bars. Ammonia partial pressures were in the range of about 5 to more than 50 bars.

The rearrangement is very selective towards in 2-position substituted pyridines, other monomethylpyridines are absent. Selectivities $S_{\alpha\text{-picoline}}$ of 85% or even higher could be achieved. This is in line with the complex reaction mechanism, which starts with an addition of ammonia to the aromatic amine, followed by ring opening, reorientation, ring closure and ammonia elimination. The yield of α -picoline is very strongly dependent on the ammonia partial pressure. Low NH_3 pressures favour the condensation of two aniline molecules to diphenylamine, whereas at high ammonia pressures decomposition reactions to acetonitrile and subsequent methylation of the aniline ring to toluidines become more significant. Both an increased space time τ in the reactor as well as a higher reactant partial pressure p_{aniline} show a positive influence on the yield of the rearrangement, but are much less prominent than the ammonia partial pressure.

In order to underline the proposed reaction mechanism, reactions in which one of the two reactants were varied, were carried out. N-methylaniline as the reactant yielded no α -picoline as product, as could be expected from the proposed mechanism. The same was found in the case of pyrrole as the co-catalyst, where no reaction took place, which can be explained by the low reactivity of the aromatic molecule. On the contrary, with piperidine high amounts of α -picoline could be obtained, which was not due to rearrangement but was the direct result of piperidine dehydrogenation and subsequent methylation of the so formed pyridine by coke depositions on the catalyst.

The kinetic analysis of the aniline rearrangement lead to a modified Langmuir-Hinshelwood model, in which a co-adsorption complex of the two reactants aniline and ammonia on the catalytic surface was proposed. The classical approach, where the two bases adsorb on different acidic centers of the zeolite was

VIII

excluded because the reactants lose their nucleophilicity after protonation of the amine-group on the surface of the catalyst. Furthermore, at high levels of the silicon to aluminium ratio of the zeolites, the active centers are too far away from each other for the adsorbates to undergo reaction.

Considering the high ammonia pressures that are necessary for the rearrangement to take place, one can think of an adsorption of clusters of ammonia, where several NH_3 molecules adsorb on a single acidic center of the catalyst. In comparison with all the other postulated kinetic models, a model with a fourfold adsorption pattern of ammonia on a single active center corresponded best with the experimental data. This is in accordance with theoretical calculations which have shown, that at high pore concentrations of ammonia, three hydrogen atoms of the so formed ammonium ion NH_4^+ , which is present on the catalyst surface, point into the void volume of the pore. This makes it possible to adsorb three additional NH_3 molecules through hydrogen bonding.

Using other metalosilicates with MFI topology varying results were obtained. A Gallium analog of ZSM-5 showed higher activity, which can be attributed to a higher surface coverage of the co-adsorption complex as well as a higher rate constant. Only at high partial pressures of aniline p_{aniline} the differences in between Al- and Ga-MFI became negligible. The borosilicate B-MFI which exhibits much weaker acid sites gave only very small amounts of the rearrangement product α -picoline and an ironsilicate Fe-MFI showed no stability under the applied reaction conditions. The Fe^{3+} ions, incorporated into the lattice of the silicate, were leached out of their positions by ammonia to produce a catalytically inactive material within a few hours.