

三种分子筛催化苯胺缩合制二苯胺性能研究

王宇^{1,2}, 徐小亮^{1,2}, 汪义忍², 费兆阳², 乔旭²

(1. 江苏飞亚化学工业有限责任公司, 江苏 南通 226600;

2. 南京工业大学 材料化学工程国家重点实验室 化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 分别以 HY, H β , HMOR 为母体, 与拟薄水铝石、铝溶胶混合, 采用机械挤出法制备催化剂, 采用 XRD、N₂ 等温吸附-脱附 (N₂-sorption)、NH₃-TPD、吡啶吸附红外光谱 (Py-IR) 等分析手段进行表征, 探讨了其物化性能的差异, 并采用固定床反应器考察了上述催化剂对苯胺缩合制二苯胺反应的催化性能. 结果表明, 分子筛中强酸对催化剂活性有决定性作用, 酸类型对催化性能影响不大; 分子筛孔径对二苯胺选择性有显著影响, 较小的孔径不利于二苯胺的生成和扩散, 降低了目标产物的选择性. 因此, 在设计和选择苯胺缩合制二苯胺催化剂时应考虑酸性质和孔道尺寸对苯胺转化率和二苯胺选择性的影响来优化催化剂.

关键词: 苯胺; 二苯胺; 分子筛; 孔结构; 酸性质

中图分类号: O643

文献标志码: A

二苯胺 (DPA) 是一种重要的精细有机化工原料, 在炸药稳定剂、橡胶防老剂及医药中间体等行业具有非常广泛的应用^[1]. 二苯胺的合成路线主要有苯胺苯酚缩合法^[2]、苯胺间歇缩合法^[3]和苯胺连续缩合法^[4-7]. 与苯胺间歇缩合法、苯胺苯酚缩合法相比, 苯胺连续缩合法具有反应条件温和、生产成本较低且生产能力较大等优点, 是目前国内外广泛采用的二苯胺生产方法^[8].

苯胺缩合制二苯胺采用酸性催化剂, 用于苯胺缩合制备二苯胺的催化剂主要为 AlCl₃、BF₃ 等卤化物^[9-10]、活性氧化铝^[11-14] 和酸性分子筛^[1,8,15-16]. 工业化生产中最早采用的苯胺缩合催化剂为三氯化铝, 其价格便宜, 但是三氯化铝对于环境污染严重, 且在生产过程容易对设备造成腐蚀, 反应的选择性较低^[17]. 氟硼化合物作为催化剂, 在苯胺缩合反应中可以获得较好的二苯胺选择性, 但是氟硼化合物同样会对反应器造成腐蚀, 且催化剂分离困难. 采用活性氧化铝作为苯胺缩合催化剂的活性较低, 反应温度较高 (450 ℃), 高温会造成苯胺的热解和聚合, 导致催化剂寿命较短^[18]. 分子筛具有良好的热稳定性、高的比表面积和可调控的酸性质,

作为苯胺缩合催化剂, 具有催化活性高、目标产物选择性高、寿命长和容易再生等优点^[1,15]. Hronec^[1] 对比研究不同分子筛的苯胺缩合催化性能, 发现 H β 分子筛具有最好的活性和二苯胺选择性. 近年来, 我们课题组采用碱刻蚀和表面活性剂辅助等方法制备了具有介孔结构的 H β 分子筛, 并考察了介孔结构对于苯胺缩合制二苯胺性能的影响, 发现介孔孔道可以显著提升催化剂内传质速率, 增强催化剂活性和稳定性, 这表明分子筛的孔道结构对其催化性能也有显著影响^[15-16].

我们选取了 H β , HMOR 和 HY 这 3 种具有不同孔道结构的分子筛作为母体, 与拟薄水铝石、铝溶胶混合, 通过机械挤出法制备催化剂, 采用 XRD、N₂ 等温吸附-脱附、NH₃-TPD、吡啶吸附红外光谱等分析手段对其进行表征, 对比研究不同分子筛酸性质和孔道结构对其苯胺缩合制二苯胺反应催化性能的影响.

1 实验部分

1.1 实验试剂

HY (SiO₂/Al₂O₃ = 5), H β (SiO₂/Al₂O₃ = 25),

收稿日期: 2018-08-30; **修回日期:** 2018-10-09.

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (21306089) (This research was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21306089)).

作者简介: 王宇, 男, 硕士研究生, 从事多级孔催化剂的合成、改性及其应用研究 (WANG Yu, man, Postgraduate student, Study on synthesis, modification and application of multistage porous catalysts).

* 通讯联系人, Tel: 025-83172298; E-mail: qct@njtech.edu.cn.

HMOR($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$) 分子筛均为工业级,南开大学催化剂有限公司;拟薄水铝石,分析纯,邹平汇嘉新材料科技有限公司;铝溶胶(固含量 20% (重量百分比)),国联科技有限公司;氮气,纯度 99.99%,南京特种气体有限公司;苯胺,纯度 99% (质量分数),江苏飞亚化学工业有限责任公司。

1.2 催化剂制备

首先将 HY, H β 和 HMOR 分子筛与拟薄水铝石在 100 ℃烘箱内干燥 24 h. 分别取 100 g 分子筛与 14 g 拟薄水铝石充分混合,将 80 g 铝溶胶逐滴滴加到上述混合物中,作为粘结剂起到成型作用,研磨进行充分的物理混合,最后滴加适量去离子水挤条成型得到圆柱形条状物. 将成型催化剂在 100 ℃烘箱内干燥 24 h,然后在 550 ℃下焙烧 3 h 得到催化剂. 将采用 HY, H β 和 HMOR 为催化剂母体挤条后所得催化剂分别记为 HY-Cat, H β -Cat 和 HMOR-Cat.

1.3 催化剂表征

催化剂样品采用 SarmtLab TM 9KW 衍射仪 (Rigaku 公司) 对其进行 XRD 分析,光源为 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,波长为 0.154 nm,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描范围 $2\theta = 5^\circ \sim 80^\circ$,扫描步长 0.02° ,扫描速度 $20^\circ/\text{min}$.

采用 ASAP 2460 型物理吸附仪 (Micromeritics 公司) 测定催化剂样品的比表面积和孔结构. 样品在 200 ℃下真空预处理 2 h,在 -196°C 下进行等温氮气吸脱附测试,采用 t-plot 法计算样品的比表面积和孔体积.

样品的酸性质采用 AutoChem II 2920 全自动程序升温化学吸附仪 (美国 Micromeritics 公司) 测定,吸附质为 $\text{NH}_3\text{-He}$ 混合气 ($\text{NH}_3/\text{He} = 1/9, \text{v/v}$),高纯氮气为处理气. 采用美国 Nicolet 公司 IS50 型红外光谱仪完成 Pyridine FTIR 实验.

1.4 催化剂活性评价

采用固定床反应器评价催化剂的苯胺缩合制二苯胺的催化性能. 反应器为 U 型铁质反应管,催化剂装填管内径为 20 mm,将成型催化剂 (100 mL) 装填在反应管中段,反应温度控制在 320 ℃. 在反应前,向装置内通入氮气至 2 MPa;原料苯胺以 0.265 mL/min 的速度通过高压恒流泵进入反应管,然后管式反应器外围的加热装置对其进行加热和恒温,稳定 8 h 后进行测试. 反应时,氮气进口处和取样口处为关闭状态,反应压力保持 1.9~2.1 MPa,苯

胺连续进料,反应液暂时存放在冷凝罐中. 采用离线气相色谱对反应物及产物进行分析,柱温为 200 ℃,检测器进样器温度为 280 ℃. 产物定量分析采用校正面积归一法,计算公式为:

$$C_i = \frac{A_i f_i}{\sum A_i f_i} \times 100\%$$

式中, C_i 表示 i 组分的百分含量; A_i 表示 i 组分的峰面积; f_i 表示 i 组分的相对校正因子.

2 结果与讨论

2.1 晶相结构

图 1 为 3 种分子筛及挤条成型催化剂的 XRD 谱图. 由图 1 可以看出, H β , HMOR 和 HY 与各自对应的标准卡片对照 (JCPDS-Card: 47-0183; 43-0171; 12-0228), 3 种分子筛均呈现相应分子筛的特征衍射峰,且经过挤条焙烧之后其特征衍射峰的位置未发生改变,即成型催化剂仍保持完整的晶相结构.

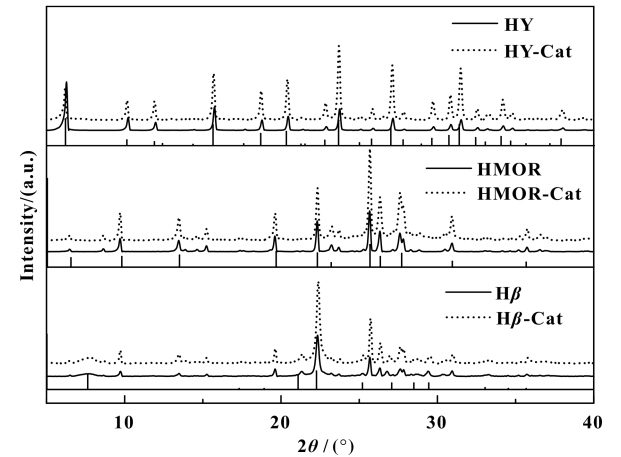


图 1 分子筛及成型催化剂的 XRD 图谱
Fig.1 XRD patterns of zeolites and catalysts

由于分子筛的孔径与反应物、产物的分子大小相近,分子筛孔道结构对分子内扩散具有显著影响. 我们选择了 3 种具有十二元环孔道结构的微孔分子筛作对比研究. 3 种分子筛都具有三维孔道结构,其中 H β 的骨架结构有两套独立孔道结构,一条孔道孔径为 0.66 nm×0.67 nm,另一条是由两种线形通道相交形成的弯曲通道体系,其孔径为 0.56 nm×0.56 nm; HMOR 分子筛是由十二元环孔道和八元环孔道相互连通组成,其孔道尺寸分别为 0.65 nm×0.7 nm, 0.34 nm×0.48 nm 和 0.26 nm×0.57 nm;

HY 分子筛为三条两两垂直的十二元环孔道构成, 其孔道尺寸均为 0.74 nm×0.74 nm, 且具有超笼结构, 笼口直径为 1.23 nm. 另外, 不同分子筛的具体比表面积和孔容是通过氮气吸附脱附计算所得.

H β , HMOR 及 HY 分子筛的比表面积依次为 755, 518 和 606 m² · g⁻¹. H β , HMOR 及 HY 分子筛的孔容依次为 0.45, 0.21 和 0.32 cm³ · g⁻¹. 表 1 为相应催化剂的结构参数. 通过表 1 可知, H β -Cat,

表 1 催化剂的结构参数
Table 1 Structural parameters of catalysts

Catalysts	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta S_{\text{BET}}/S_{\text{BET(zeolite)}}/\%$	$V_{\text{p}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta V_{\text{p}}/V_{\text{p(zeolite)}}/\%$
H β	755	—	0.45	—
H β -Cat	411	46	0.13	71
HMOR	518	—	0.21	—
HMOR-Cat	353	32	0.13	38
HY	606	—	0.32	—
HY-Cat	546	10	0.19	41

HMOR-Cat 及 HY-Cat 催化剂的比表面积依次为 411, 353 和 546 m² · g⁻¹; 孔容分别为 0.13, 0.13 和 0.19 cm³ · g⁻¹. 相对于对应分子筛而言, 成型催化剂的比表面积均有不同程度的降低, 孔容也有不同程度的减小. 推断其比表面积和孔容下降的原因, 是由于挤条成型时添加了铝溶胶和拟薄水铝石, 拟薄水铝石和铝溶胶添加后会堵塞分子筛的孔道, 所以降低了催化剂的比表面积和孔容.

2.2 NH₃-TPD

图 2 为 3 种催化剂的 NH₃-TPD 曲线. 3 种催化剂的 NH₃-TPD 曲线均出现 2 个峰叠加所形成的较宽的脱附峰. 将图 2 中各催化剂的 NH₃-TPD 曲线进行 Gaussian 线性分峰拟合, 可以看出 200 °C 附近低

温脱附峰对应于催化剂表面的弱酸, 350 °C 附近高温脱附峰对应于催化剂表面的中强酸. 进行积分计算可以得到 3 种催化剂总酸量以及弱酸和中强酸的酸量. 3 种催化剂总酸量从高到低依次为 HY-Cat (2.15 mmol · g⁻¹) > H β -Cat (1.66 mmol · g⁻¹) > HMOR-Cat (1.44 mmol · g⁻¹). 3 种催化剂的弱酸量从高到低依次为 HMOR-Cat (0.85 mmol · g⁻¹) > HY-Cat (0.73 mmol · g⁻¹) > H β -Cat (0.61 mmol · g⁻¹), 3 种催化剂的中强酸量从高到低的依次为 HY-Cat (1.42 mmol · g⁻¹) > H β -Cat (1.05 mmol · g⁻¹) > HMOR-Cat (0.59 mmol · g⁻¹).

表 2 催化剂的酸性数据
Table 2 Acidic data of catalysts

Catalysts	Acid amount / (mmol · g ⁻¹)			$n_{\text{Lewis}}/n_{\text{Brönsted}}$
	Total	peak I	peak II	
H β -Cat	1.66	0.61	1.05	4.26
HMOR-Cat	1.44	0.85	0.59	1.43
HY-Cat	2.15	0.73	1.42	2.13

2.3 Pyridine FTIR

图 3 为 3 种催化剂的 Pyridine FTIR 谱图. Pyridine FT-IR 可以测定催化剂酸中心的类型, 其中 1450 cm⁻¹处的峰为 Lewis 酸中心, 1540 cm⁻¹处的峰为 Brönsted 酸中心, 1490 cm⁻¹处的峰为 Lewis 酸和 Brönsted 酸协同作用而出现的吸收峰^[19]. 由图 3 可

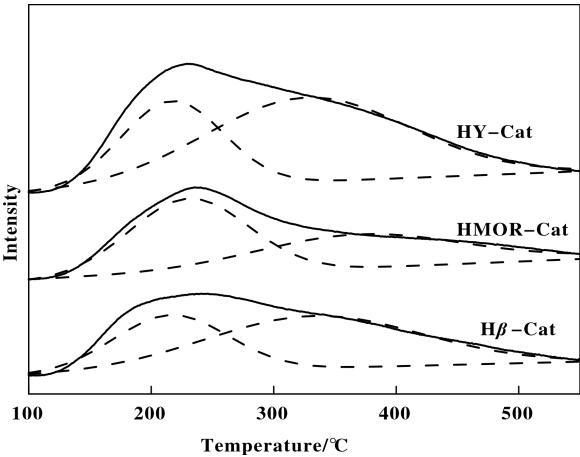


图 2 催化剂的 NH₃-TPD 曲线

Fig.2 NH₃-TPD profiles of catalysts

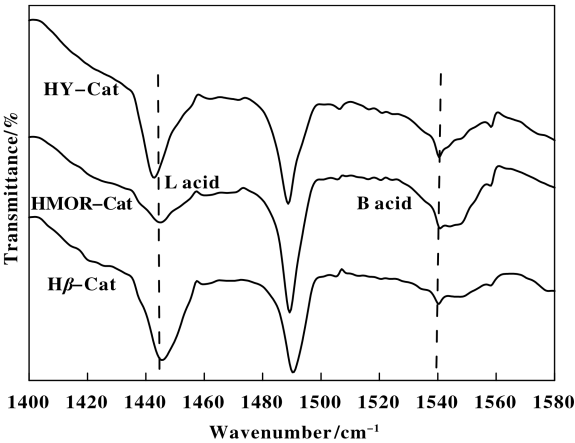


图 3 催化剂的 Pyridine FTIR 谱图
Fig.3 Pyridine FTIR spectra of catalysts

表 3 不同催化剂对苯胺缩合反应的催化性能

Table 3 The catalytic performance of different catalysts in aniline condensation

Catalysts	Conversion/%	Selectivity/%		
		Lightcomponent ^a	Diphenylamine	Heavycomponent ^b
Hβ-Cat	16.1	2.36	95.83	1.81
HMOR-Cat	9.8	6.95	89.62	3.43
HY-Cat	17.4	2.2	96.28	1.52

a. Methyl pyridine, P-toluidine and 4-Ethylaniline; b. Cumidine, Acridine, Indole, 4-Aminobiphenyl and Benzopyridine

高到低依次为 HY-Cat (17.4%) >Hβ-Cat (16.1%) > HMOR-Cat(9.8%). 且 3 种催化剂对于二苯胺的选择性都较好, 分别为 HY-Cat(96%)、Hβ-Cat(95%) 和 HMOR-Cat(89%). 产物中除了二苯胺外还包括少量轻组分(甲基吡啶、对甲基苯胺和对乙基苯胺)和重组分(对异丙基苯胺、吡啶、吡咯、4-氨基联苯和喹啉), 主要是苯胺和二苯胺在强酸作用下发生开环和异构化反应生成的, 可以看出随着分子筛孔径的提高, 副产物选择性降低. 对 HY-Cat, Hβ-Cat 和 HMOR-Cat 这 3 种催化剂进行 50 h 稳定性实验测试, 稳定性测试结果如图 4 所示. 伴随着反应的进行, 3 种催化剂转化率和选择性均在较小的范围内波动, 均呈现出良好的催化剂稳定性.

结合 3 种催化剂表征数据和催化性能测试结果可以看出: (1) 分子筛较高的比表面积和丰富的表面酸性点位, 作为苯胺缩合催化剂具有较好的活性和稳定性; (2) 中强酸对催化剂活性有决定性作用, 酸类型对催化性能影响不大; (3) 苯胺和二苯胺的动力学直径与分子筛孔径较为接近, 分子筛孔径对

见, 3 种催化剂的吡啶吸附 FTIR 谱图中存在 1540 cm⁻¹峰, 但强度较弱, 说明 3 种催化剂中 Brönsted 酸含量较低; 而 1450 cm⁻¹处峰比较明显, 说明 3 种催化剂 Lewis 酸含量较多, 均以 Lewis 酸为主. 具体计算 3 种催化剂的 $n_{\text{Lewis}}/n_{\text{Brönsted}}$ 分别为 4.26、1.43 和 2.13.

3 催化性能

分子筛因为具有稳定的酸性, 规整的形貌结构, 优异的择型催化能力, 较高的比表面积, 较好的水热稳定性等而被广泛用于石油化工领域. 表 3 为不同催化剂对苯胺缩合反应的催化性能. 从表 3 中可以看出对于苯胺缩合制二苯胺反应, 转化率从

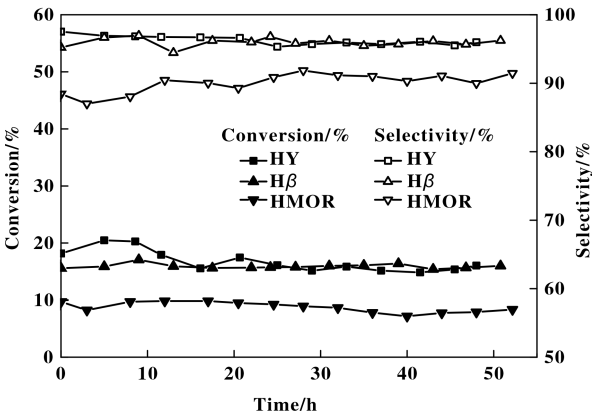


图 4 催化剂对于苯胺缩合的稳定性测试
Fig.4 Stability test of catalysts for aniline condensation

二苯胺选择性有显著影响, 较小的孔径不利于二苯胺的生成和扩散, 降低了目标产物的选择性.

4 结论

我们选取了 Hβ, HMOR 和 HY 这 3 种具有不同孔道结构的分子筛作为母体, 与拟薄水铝石、铝

溶胶混合,通过机械挤出制备苯胺缩合制二苯胺催化剂,采用XRD、 N_2 等温吸附-脱附、 NH_3 -TPD、吡啶吸附红外光谱等分析手段对催化剂进行表征,并进行催化性能考察. 研究表明催化剂中强酸对催化剂活性有决定性作用,酸类型对催化性能影响不大;分子筛孔径对二苯胺选择性有显著影响,较小的孔径不利于二苯胺的生成和扩散,降低了目标产物的选择性. 因此,在设计和选择苯胺缩合制二苯胺催化剂时应考虑酸性质和孔道尺寸对苯胺转化率和二苯胺选择性的影响来优化催化剂.

参考文献:

- [1] a. Hronec M, Cvengrošová Z, Cejka J. Synthesis of diphenylamine catalyzed by zeolites [J]. *Appl Catal A-Gen*, 2003, **255**(2): 197-202.
b. Li Heng-jie(李恒杰), Gao Peng-fei(高鹏飞), Xue Xiao-lu(薛晓璐), et al. Ionothermal synthesis of TAPO-5 molecular sieve by microwave irradiation in eutectic mixture(低共熔体中微波离子热法合成 TAPO-5 分子筛) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2018, **32**(3): 218-227.
c. Ren Rong-xin(任容欣), Song Wan-cang(宋万仓), Liu Guan-feng(刘冠锋), et al. Recent research in preparation and application of hierarchical titanium silicalite-1 molecular sieve(多级孔钛硅分子筛的制备及应用进展) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2017, **31**(6): 594-604.
- [2] Lv Yong-mei(吕咏梅). Production and development of diphenylamine(二苯胺生产与发展) [J]. *Fine & Spcl Chem(China)*(精细与专用化学品), 2001, **9**(14): 12-14.
- [3] Xu Ke-xun(徐克勋). Handbook of Fine Organic Chemical Raw Materials and Intermediates(精细有机化工原料及中间体手册) [M]. *Chemical Industry Press*(化学工业出版社), 1998. 407-408.
- [4] Fan Tai-shan(樊太山), Mei Lai-bao(梅来宝), Zhou Zhuo-hua(周卓华). Research progress of aniline condensation catalyst for diphenylamine production(苯胺缩合生产二苯胺催化剂的研究进展) [J]. *Petrochem Techno(China)*(石油化工), 1994, **1994**(7): 482-485.
- [5] Song Li-zhi(宋丽芝), Lv Zhi-hui(吕志辉), Ai Fu-bin(艾抚宾). Synthesis technology and application progress of diphenylamine(二苯胺的合成工艺及应用进展) [J]. *Liaoning Chem Ind(China)*(辽宁化工), 2002, **31**(10): 439-441.
- [6] Xu Shu-song(许树松). Broad prospect of aniline continuous synthesis of diphenylamine(苯胺连续法合成二苯胺前景广阔) [J]. *Chem Ind Times(China)*(化工时刊), 1999, **1999**(11): 43-45.
- [7] Hoelschr H, Chamberlain D F. Vapor phase condensation of aniline to diphenylamine [J]. *Ind Eng Chem*, 1950, **42**(8): 1558-1562.
- [8] a. Jiao Ling(焦凌). Study on the technology and apparent kinetics of continuous liquid-phase condensation of aniline(苯胺连续液相缩合工艺与宏观动力学研究) [D]. Nanjing University of Technology, 2003.
b. Ma Cun-cun(马存存), Hu Li(胡丽), Yang Dong-hua(杨冬花), et al. Synthesis and characterization of L/EU-1 composite zeolites with the tubular mosaic morphology(具有管状镶嵌结构 L/ EU-1 复合分子筛的合成及表征) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2017, **31**(1): 82-91.
c. Lv Ai-ning(吕爱凝), Yang Dong-hua(杨冬花), Li Jian-hua(李建华), et al. Rapid synthesis and characterization of hierarchical structured T-L composite zeolite with the mosaic morphology(具有镶嵌结构 T-L 多级孔道复合分子筛的快速合成与表征) [J]. *J Mol Catal(China)*(分子催化), 2016, **30**(1): 72-79.
- [9] Arthur W G, Nimmo R H. Production of diphenylamine: US[P], 2514430. 1950-7-11.
- [10] John J, Kalvinskas, Woodbury Heights. Diphenylamine process: US[P], 2820829. 1958-01-21.
- [11] Gilbert I. Addis. Vapor phase process for the manufacture of diphenylamine: US[P], 3118944. 1964-06-21.
- [12] John E. Aiken, Allegheny County. Manufacture of dihenylamine: US[P], 4454348. 1984-06-12.
- [13] Zheng Chun-ming(郑春明). Synthesis of dihenylamine from fluorine modified alumina by aniline condensation reaction(氟改性氧化铝上苯胺缩合合成二苯胺反应的研究) [D]. *Nankai University Dissertation Thesis*(南开大学博士论文), 2005.
- [14] Zheng C, Sun X, Zheng C, et al. Low cost and non-surfactant synthesis of fluorinated alumina modified with magnesium for condensation of aniline to diphenylamine [J]. *J Fluorine Chem*, 2012, **135**(135): 373-378.
- [15] Guo Hai-wei(郭海纬), Fei Zhao-yang(费兆阳), Wang Yu(王宇), et al. Effect of alkali treatment on the catalytic performance of H β zeolites in condensation of aniline to diphenylamine(碱处理对 H β 分子筛催化苯胺缩合制二苯胺性能的影响) [J]. *Acta Petrol Sin(Petrol Proc Sec)(China)*(石油学报(石油加工)), 2017, **33**(1): 100-107.
- [16] Zeng Mao-rong(曾茂荣), Luo Gang(罗刚), Wang Yu

- (王 宇), et al. Quaternary ammonium surfactant assisted synthesis of hierarchical porous H β zeolite for aniline catalytic condensation(季铵盐表面活性剂辅助合成多级孔 H β 分子筛催化苯胺缩合性能研究)[J]. *J Chem Eng Chin Univer(China)* (高校化学工程学报), 2017, **31**(5): 1113–1119.
- [17] Ma Xing-ming(马兴明). Progress in catalysts for synthesis of diphenylamine(合成二苯胺所用催化剂的进展)[J]. *Dyestuffs & Coloration(China)* (染料与染色), 1990, **1990**(2): 47–50.
- [18] Russell.E. matts(鲁塞尔.E.马茨). Preparation of diphenylamine(二苯胺的制备方法): CN(中国专利) 1032656[P].1989-05-03.
- [19] Xu T, Song H, Deng W, et al. Catalytic conversion of methyl chloride to lower olefins over modified H-ZSM-34[J]. *Chin J Catal*, 2013, **34**(11): 2047–2056.

Catalytic Performance of Three kinds of Zeolites in Aniline Condensation to Diphenylamine

WANG Yu^{1, 2}, XU Xiao-liang^{1, 2}, WANG Yi-ren², FEI Zhao-yang², QIAO Xu²

(1. *Jiangsu Feiya Chemical Industry Co. Ltd.*, Nantong 226600, China;

2. *State Key Laboratory of Materials Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)*

Abstract: HY, H β and HMOR were used as matrix, mixed with pseudoboehmite and aluminium sol respectively. The catalysts were prepared by mechanical extrusion method. The catalysts were characterized by XRD, N₂-sorption, NH₃-TPD and pyridine adsorption infrared spectroscopy (Py-IR). The experiment of aniline condensation to diphenylamine was carried out in a fix-bed reactor to evaluate the catalytic activity of prepared catalyst. The results show that the strong acid in the zeolite plays a decisive role in the activity of the catalyst, the type of acid has weak effect on the catalytic performance; the pore size of the zeolite has a significant effect on the selectivity of diphenylamine, and the smaller pore size is not conducive to the formation and diffusion of diphenylamine, reducing the selectivity of the target product. Therefore, the effects of acidity and pore size on the conversion of aniline and the selectivity of diphenylamine should be important point when designing and selecting the catalyst for diphenylamine condensation.

Key words: aniline; diphenylamine; zeolite; pore structure; acidity