

文章编号: 1003-7837(2000)02-0145-04

用镍催化剂常压加氢 合成 4-氨基二苯胺的研究

肖 本 毅

(广州有色金属研究院, 广东 广州 510651)

摘 要: 用高活性镍作催化剂, 在常压和 65~70℃ 下, 将 4-硝基二苯胺加氢可合成 4-氨基二苯胺。结果表明, 该催化剂在试验条件下具有很高的催化活性和选择性, 4-硝基二苯胺的转化率接近 100%, 产率超过 95%, 所得产品纯度达到 98%。

关键词: 镍催化剂; 催化加氢; 4-氨基二苯胺

中图分类号: TQ246.3⁺1

文献标识码: A

过去生产 4-氨基二苯胺(4-ADPA)的方法, 主要有甲酰苯胺法, 或先合成 4-硝基二苯胺(4-NDPA), 然后再用硫化碱还原。用这种还原法原料消耗高, 设备腐蚀严重, 能耗高且三废污染严重。在现代工业中, 将 4-NDPA 加氢还原合成 4-ADPA 大都采用贵金属钯作催化剂。该法一般需要在 3.0~6.0 MPa 和 120℃ 以上的条件下才能保证反应顺利完成^[1], 这对设备和生产条件要求都很高, 而且在制备过程中, 由于 pH、温度、搅拌等条件的影响, 存在着钯催化剂的催化活性有差异、催化剂流失以及催化剂的再生和回收困难等问题, 造成合成成本高。采用 Re-Ni 作催化剂合成 4-ADPA 的试验研究已见报导^[2], 但该工艺仍需高温高压条件, 而且所用的催化剂 Re-Ni 需从日本进口。采用广州有色金属研究院制备的高活性镍作催化剂, 在常压和 65~70℃ 条件下可将 4-NDPA 加氢还原合成 4-ADPA, 改善了反应条件, 降低了合成成本, 减少了环境污染。

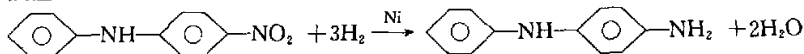
1 试验部分

1.1 原料和仪器

4-NDPA: 用苯胺与对硝基氯苯合成, 纯度 99%; 镍催化剂: 广州有色金属研究院生产; 氢气: 工业级, 粤港气体工业有限公司生产; 甲苯、苯胺、乙醇等均为工业级。

分析仪器: 气相色谱仪、红外光谱仪。

1.2 反应原理



1.3 试验方法

在 250 mL 四口烧瓶中, 加入 10 g 4-NDPA, 200 mL 溶剂(甲苯、苯胺或乙醇)及定量的镍

收稿日期: 2000-03-09

作者简介: 肖本毅 (1966-), 男, 湖南临澧人, 工程师, 学士。

催化剂,然后通入氢气(流量 10 L/h),用内径为 2 mm 的玻璃管导入瓶底,反应过程中跑冒的氢气经回流冷凝管后排出户外。加氢还原过程中需搅拌并用油浴恒温。还原反应进行至体系黄色变成无色,表示 4-NDPA 反应完全,停止通氢气,取样作气相色谱分析。料液静置冷却半小时后,倒入布氏漏斗减压过滤,瓶底沉积的镍催化剂用适量溶剂洗涤。料液澄清后将上清液倒出,过滤。滤液在 1.3~2.6 kPa 真空下加热至 180℃蒸馏,得到 4-ADPA 固熔体,用酒精重结晶,做气相色谱分析和红外光谱分析。回收滤渣中的催化剂。

2 结果与讨论

2.1 溶剂对催化还原的影响

不同的溶剂对催化还原有不同的影响。在室温、常压下采用高活性镍催化剂和不同的溶剂将 4-NDPA 还原合成 4-ADPA,反应 8 h 后停止,取样作气相色谱分析。还原结果见表 1。由表 1 可知,用甲苯作溶剂,催化加氢还原反应的速度极慢,大部分 4-NDPA 未被转化成 4-ADPA;用苯胺作溶剂,还原效果大大提高,但还不够理想;采用工业级无水乙醇还原效果最好,4-NDPA 转化率接近 100%。

表 1 不同溶剂对催化还原反应的影响

Table 1 Effects of different solvents on the catalytic reduction (质量分数,%)

溶剂	4-NDPA 有效转化率	副产物转化率	4-NDPA 残留率
甲苯	15.67	84.34	未检出
苯胺	85.44	13.93	0.62
无水乙醇	98.02	未检出	1.8

2.2 温度对催化还原反应的影响

采用无水乙醇作溶剂,至还原体系黄色褪尽(4-NDPA 转化率接近 100%),停止反应,取样作气相色谱分析,记录反应时间。不同还原温度下 4-NDPA 的转化速率见图 1。从图 1 可见,随着反应温度的升高,4-NDPA 的转化速率迅速提高,在 65~70℃时转化速率最高,还原效果最好。当还原温度达到 76℃时,反应体系达到沸腾,转化速率略有降低。这是因为 4-NDPA 在无水乙醇中的溶解度较低,多数呈固体存在,常压下固-气反应极为困难,因此转化速率很低。随着反应温度的升高,4-NDPA 在溶液中迅速溶解,在催化剂作用下,能够较快地被还原,这一趋势随温度的升高而近似直线上升。至溶液沸腾时,氢气在沸腾体系中难于停留而挥发,因此,转化速率略有下降。结果表明,催化加氢还原反应的最佳温度是 65~70℃。

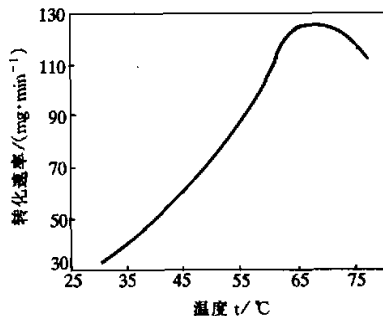


图 1 4-NDPA 转化速率与温度的关系曲线

Fig. 1 Relationship between the conversion rate of 4-NDPA and temperature

2.3 水对还原反应的影响

随着还原反应的进行,产物(4-ADPA 和 H_2O)的浓度不断增加.为考查微量水对反应的影响,采用蒸馏回收的乙醇作溶剂,每次使用新催化剂,重复还原反应,结果见表 2.由表 2 可知,当有微量水存在时,对还原反应的影响不大.根据计算,当该试验反应体系中水量累计达到 12.98 g 时,4-NDPA 的转化速率开始下降.

也就是说,当还原反应所用的乙醇中含水量达到 6.49%时,乙醇必须经过除水后才能够再次使用.

2.4 催化剂的使用寿命

取 1 g 高活性镍催化剂,置于四口反应瓶中保持 65°C ,每次还原 10 g 4-NDPA,反应完全后,再补加 4-NDPA.记录每次还原完全所需要的时间,结果见表 3.从表 3 可知,高活性镍催

表 2 循环使用蒸馏乙醇时 4-NDPA 的转化速率

Table 2 Conversion rate of 4-NDPA in distilled ethanol with different recycles

乙醇循环次数/次	1	2	7	8	9	10
4-NDPA 转化速率 /($\text{mg} \cdot \text{min}^{-1}$)	125	125	125	115	90.90	71.43

表 3 镍催化剂多次还原反应数据

Table 3 Data of Ni catalyst multiply used in the reducing reaction

还原累加次数 /次	还原 4-NDPA 累积量/g	还原时间 /h	还原累加次数 /次	还原 4-NDPA 累积量/g	还原时间 /h
1	10	1.5	8	80	2.0
2	20	1.5	9	90	2.5
3	30	1.4	10	100	3.0
4	40	1.3	11	110	3.1
5	50	1.5	12	120	3.3
6	60	1.5	13	130	3.5
7	70	1.5	14	140	>3.5

剂具有一定的使用寿命.结合表 2 的结果可以看出,4-NDPA 转化速率降低的原因可能是由于反应生成的水积累所致.为此,将已使用 14 次的催化剂用无水乙醇多次洗涤除去水,再用同样方式重复使用,结果见表 4.从表 4 可知,虽然再生催化剂的使用效果比新鲜催化剂的使用效果差,但仍能在一定时间内将 4-NDPA 完全还原,其效果下降的原因在一定程度上与洗涤时催化剂的流失和催化剂表面的吸附水未能除去有关.结合表 3 和表 4,所用的催化剂每克至少可催化还原 4-NDPA 200 g.

2.5 产物 4-ADPA 的表征

将 10 g 4-NDPA 还原完全后的料液滤去催化剂,真空蒸馏除去乙醇,得到 4-ADPA 8.2 g,4-NDPA 转化率接近 100%,4-ADPA 产率 95.4%.经重结晶后产物熔点约为 74°C (标准样品为 75°C),气相色谱分析产物纯度达到 98.1%,红外光谱分析谱图见图 2.

IR(KBr 压片, cm^{-1}): 3359.13, 3398.5, 3439.87($\gamma_{\text{N-H}}$); 1601.59, 1513.14(苯环骨架); 1317.67, 1272.74($\gamma_{\text{C-N}}$); 749($\delta_{\text{C-N-H}}$).未见 $-\text{NO}_2$ 特征峰 1525, 1345.

4 结 论

采用广州有色金属研究院生产的高活性镍作催化剂,在常压和 65~70℃下将 4-NDPA 加氢还原合成 4-ADPA 是一条简单易行的合成工艺路线。此工艺可降低对设备的高压要求,操作简单方便,具有催化活性高,选择性好等特点,与采用贵金属催化剂相比,降低了生产成本。通过试验得出以下结论:(1)还原反应适合在无水乙醇中进行;(2)反应在常压下进行,最佳反应温度为 65~

70℃;(3)催化剂使用寿命长,可循环使用多次,大大降低了生产成本;(4)将 4-NDPA 还原合成 4-ADPA 的转化率接近 100%,产率大于 95%,合成的 4-ADPA 纯度达到 98%。

参考文献:

- [1] Michaelk S, Jamesk B. Method of Preparing 4-Aminodiphenylamine[P]. US:5117063,1992-05-26.
- [2] 丁克琳,祁国珍. 4-氨基二苯胺合成新工艺研究[J]. 染料工业,1999,36(3):26-28.

Synthesis of 4-aminodiphenylamine by hydrogenation of 4-nitrodiphenylamine with nickel catalyst under normal pressure

XIAO Ben-yi

(Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: 4-aminodiphenylamine has been synthesized by the hydrogenation of 4-nitrodiphenylamine with a highly active nickel as catalyst under normal pressure and the temperature between 65℃ and 70℃. The test results show that under the above-mentioned conditions, the catalyst demonstrates a high catalytic activity and selectivity, the conversion rate of 4-nitrodiphenylamine is about 100%, with a yield over 95% and the product's purity up to 98%.

Key words: nickel catalyst; catalytic hydrogenation; 4-aminodiphenylamine

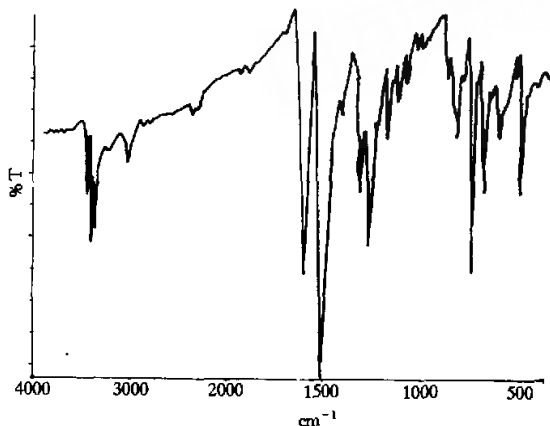


图 2 4-ADPA 红外光谱图

Fig. 2 IR spectrum of 4-ADPA